

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

94042

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鑛石，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鑛石。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 鎢鑛生產額在歐洲為最少。

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 (Badajos)。

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鑛石而定。含氧化鎢成份較多的鑛石有二種：一、鎢鐵鑛 (wolframite) 二、重石 (scheelite)，現常用的方法是先把鑛石中的鎢變成鎢酸鈉 (sodium tungstate) 或鎢酸 (tungstic acid)，然後變成氧化鎢。

甲、從鎢鐵鑛石中提取三氧化鎢：

(一) 以酸分解鑛石而提取，鎢鐵鑛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：先除去鑛石中的雜質，把鑛石先搗成細粒，然後把濃鹽酸分數次加入溶解鑛砂，在未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鑛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)，不溶解的鑛石和矽石 (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，則礦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) 和鎢鐵礦石混合加熱提取，通常所用的熔劑為碳酸鈉。其法以百分之六十五礦石和百分之五十碳

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。其作用為：



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，而其他雜質為渣滓，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。為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，爐管為鐵製，溫度在 980°—1,000° 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尅鑛石，七百五十尅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% H₂O），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，其餘為鈣砂和少許鐵礬土（alumina）。

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

鎢鐵鑛石	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砂，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,但對於低級的鑛石則可用此法,因其他金屬亦可提出。其法以打碎的鑛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鑛石接觸。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,以鑛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

此板上鋪一層同 25% 苛性鈉溶液混和的漿狀鑛砂，通電後在陽極起氧化作用，把鐵和錳氧化成三氧化二鐵和四氧化三錳。而鎢則成鎢酸鈉，加酸即得鎢酸。

乙、從重石中提取三氧化鎢：重石亦為含鎢成份較多的一種鑛石，成六角形，其中成份大部為鎢酸鈣（ CaWO_4 ）有時含少量鉬。其提取法，用無機酸（mineral acid）直接分解他，結果重石中的鈣溶解於酸中，而鎢與其他不溶解的混雜物乃為固體。



先把重石磨細，加少許 0.5% 重的二氧化錳（manganese dioxide）使氧化內中的鐵，另需一琺瑯質鐵鍋盛鹽酸。然後加熱至攝氏八十度左右，再加十六斤重石入內攪拌，此時溫度乃保持在八十度約四小時，加十至二十公升水，再加熱至沸點，最後把此液體冷卻，則鎢酸會很快沉澱下來，其上面之母液可用虹吸管吸出，鎢酸用沸清水洗濯後烘乾。

第四章 氧化鎢的提清法

從鑛石中第一次所提出的鎢酸鈉或鎢酸，大都包含百分之二的混雜物。而混雜物中所包含的東西，要看所用的鑛石和提取的方法。不過鐵，錳，鈣，鈦，錫，鉬和矽是普通常含的，故金屬鎢純粹的程度是由被還原的氧化鎢的純粹程度而定，如在製造柔韌鎢廠中，則須用最純粹的氧化鎢，倘鎢中含 0.1% 鐵則此鎢在工業上就不能應用，雖然他含極少的混雜物，而對於整個金屬的性質卻改變得很大。如上例則此金屬鎢會變成很脆。故倘鎢用於製造白熱燈泡中的絲，則對於鎢的純粹性更有重大關係。所以氧化鎢的提清在製造金屬鎢中是非常重要的，而且亦是一個必要的步序。通常要把氧化鎢中的混雜物減少至 0.1—0.5% 比較容易，但倘要完全消滅他則須要用精細的方法。平常所用的提清法可分下列數種：

(十)使鎢酸鈉沉澱為鎢酸：此法中有幾點應注意，即液體的濃度及酸的濃度和溫度。

毛塞爾 (Moser) 和 愛立克 (Erlich) 由實驗用各種酸從鎢酸鈉 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 中沉澱出鎢酸的結果如下：

(甲)倘用冷的鹽酸(比重 1.19)一滴滴加入冷的鎢酸鈉溶液中,則所得的沉澱會重新溶解。倘再加酸成膠狀溶液,再加熱則會凝結。

(乙)倘用硝酸則所得的沉澱不會重新溶解。從鹽酸中所得的沉澱能溶解於硝酸,但從硝酸中所得的沉澱不能溶解在鹽酸中,此點指明在沉澱時候須注意其必要的條件,尤其在沉澱過程中膠狀的狀態須避免其產生,因為在這種狀態下很容易吸收混雜物,倘用冷而且淡的酸則所得的沉澱就成上述的膠狀狀態,故要得好的結果則酸要濃沸,而酸加入的速度亦有很大的影響,倘以很快的速度把鎢酸鈉溶液加入酸中,則能得粗大的沉澱。由上面所得的幾種沉澱顏色亦不同,膠性沉澱為白色而後得的沉澱為黃色。

從重石中初步所得的鎢酸是用下法提清:以二十五尅鎢酸在瓦槽中和二十卅氨(比重 0.880),三十卅水,共同攪拌直至溶液中只餘下白色石灰與砂的沉澱為止,然後用虹吸管把溶液吸出,再用清水把沉澱洗濯,其洗下的液體併入第一次吸出的母液中,此洗濯工作直到所有溶液的容積為一百五十卅(比重 1.12),然後用麻布把他濾清。所得濾液,可加酸把鎢酸沉澱出來。此步沉澱的工作可在一木槽中或砂土做的鍋中進

行，其容積約為七十升，倘用砂土鍋則可用火直接加熱，但用木槽則須用蒸氣管浸入溶液中加熱。其進行步驟，先在砂土鍋 (silica pot) 中盛三十升鹽酸 (比重 1.2) 加熱至沸點，再用空氣吹入拌攪。然後加三十升鎢酸銨 (ammonium tungstate)，其加入速度為每分鐘一升。在這種狀態下所得的氧化鎢沉澱粗大而呈黃色。所得沉澱在真空的過濾器中洗清，所得洗過的氧化鎢經過精細的分析還含少量的混雜物。

三氧化二鐵 0.09%

氧化鈣 0.06%

少量鉬和鈦

(二) 以鎢酸鈉沉澱為鎢酸鈣：從鎢鐵鑛石中所得的鎢酸鈉先把他沉澱成鎢酸鈣，其進行步序以鎢酸鈉溶液先在一鋼槽中拌攪，同時以氯化鈣 (比重 1.16) 溶液倒入即得白色沉澱：



所得的沉澱以清水洗濯，然後倒入一木桶中。桶中盛有沸鹽酸，再以蒸氣繼續加熱即得鎢酸沉澱。最後在真空過濾器中洗清烘乾其所得的氧化鎢經過精細的分析。

三氧化鎢 99.53%

氧化鐵 0.02%

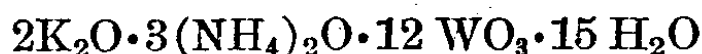
三氧化鋁	0.05%
氧化鈣	0.2%
氧化矽	0.2%

(三)使其結晶成鎢酸銨：由上法所得的鎢酸還可用下法再提清，把鎢酸先溶解在氨水中，然後使他成鹼性鎢酸銨結晶。普通沉澱出來的鎢酸，倘未過分的乾燥則很易溶解在氨水中，在攝氏一七〇度時烘乾，則鎢酸乃包含百分之七到八水份，他的成分為 H_2WO_4 。在高溫度中烘乾，則水份完全蒸發而在氨水中的溶解度則要減低，倘在攝氏五百度時燃燒，則所得為鎢酸。此鎢酸完全不能溶解在氨水中，但卻能溶解在氫氧化鉀或鈉溶液中。

鎢酸溶解在氨水中後其溶液即變不固定，因經過相當時期後，有結晶物產生為仲鎢酸銨 [hydrated ammonium paratungstate, $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$]，其中所含的水份及結晶的狀態要看在結晶時溶液的溫度而定。倘這鎢酸銨鹽在室內溫度結晶，則能得白色針狀結晶，其組織式為 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$ 。

上面所得針狀結晶體亦可用下法做得：以鎢酸溶解在過量的氨水中，加鹽酸中和，讓此溶液靜止二十四小時，即得針

狀結晶。此結晶體在空氣中燃燒或加鹽酸即得氧化鎢，在攝氏六十度時，仲鎢酸銨失去水和氨而得偏鎢酸鹽 (metatungstate)。倘繼續加熱到攝氏二百五十度，則仲鎢酸銨完全分解成水，氨和氧化鎢。另一結晶法，用氫氧化鈉或鉀和鎢酸銨溶液起作用，而得一複鹽的結晶體。



電解提清法 (electrolytic purification) 此法為彼爾生 (Pearson) 氏所發明，其最有價值的一點，即是能把鎢酸中所含的鹼質物取去，因為這種鹼質物不能用普通的化學方法取除。其法在一電池中放一有小孔的瓶，內中盛未提煉過的鎢粉末同電解質 (electrolyte) 所混合成的泥狀混合物，再插入一白金棒作為陽極 (anode)，另以鉛和硫酸 (比重 1.2) 所成的電解質為陰極 (cathod)，以三安倍和五伏特電流通過電池，在陽極上起氧化作用，則鐵錳及鹼金屬都變成可溶解的硫酸鹽，而只餘下不溶解的氧化鎢。此步所得的氧化鎢洗濯後，再放入有孔的瓶中，放在另一電池中作陰極，而以鉛為陽極，通電後則鉀，硫，矽皆溶解，而氧化鎢則被還原。此法中所用的電解質要看消滅何種混雜物而定，如鹼質物則可用草酸 (oxalic acid)，鐵

則可用鹽酸，碳化物(carbides)可用硫酸為電解質。

還有在未提煉過的氧化鎢中更含有特別的混雜物。先提去磷和砷，可使他在鎢酸鈉溶液中以鎂銨複鹽沉澱出來。其法先以次氯酸鈉 (sodium hypochlorite) 加入溶液中得磷酸和砷酸 (arsenic acid)，然後加氯化鎂，同時燒沸此溶液。最後加氨和氯化銨即得砷酸鎂 (magnesium arsenate) 和磷酸鎂 (magnesium phosphate) 沉澱。

倘含硫化物，則可加過量的硫化氫 (ammonium sulfide) 入鹼性鎢酸鹽溶液中，則內中的硫化鎂，鋅等成沉澱，而只餘下三硫化鎢(WS_3)在溶液中，經過濾清後，把硫化鐵等混雜物分離，而三硫化鎢可加鹽酸，使他成沉澱。所得的三硫化鎢沉澱乾燥後，以火慢慢燒，則得純粹氧化鎢。



第五章 鎢的冶金法

製造金屬鎢的方法，約可分四種：

一、以氧化鎢用氫，碳，鋅，鋁，鎂，碳化矽，硼砂，矽等還原而得金屬鎢。

二、以鎢的氯化物同氫氣起還原作用。

三、以鎢的氮化物加熱。

四、電解氯化鎢鈉複鹽。

此四種方法只有第一第二兩種方法在商業佔重要。

(一)以碳還原三氧化鎢，須在封閉的坩堝中進行。把過量的碳和三氧化鎢混和後，放入坩堝中加熱至攝氏一千四百度左右，結果所得的金屬鎢粉粒含過量的碳，同少量未還原的三氧化鎢。此混雜物可以清水淘洗除去。此法所得的鎢只能到百分之九十八，其缺點就是鎢中仍含碳，倘用於製造機器則太脆，只能用於做合金。

(二)用氫氣還原氧化鎢則能得極純粹的金屬鎢。但此法工作時須有很好的技術，和細心的處理。其法以三氧化鎢盛在一長而淺的鎳質碟中，然後把碟放入一石英管子中用電加熱

到一千二百度，加熱時溫度須慢慢增加，以防三氧化鎢在未還原前即行熔化。加熱時間約七小時，所得的金屬鎢為黑灰色的粉末，其比重 1.2—6.0。把已還原的鎢細粒加入一模型中，以三十至一百噸重的壓力壓之，則得很脆的鎢塊。內中每一細粒因受機械的壓力而合在一起，第二步即把所得鎢塊放在鎢製的電極間通氫氣，同時加熱到攝氏三千二百度。在這溫度間足夠使鎢塊中每一細粒互相黏結，此時須注意溫度的管理，使其不熔化。倘使熔化後他能變成結晶而仍變成很脆。在此步中最先產生很細小的結晶，然後慢慢增大。使鎢塊中的小孔減少，變成很硬而有金屬性，但仍很脆。第四步就把這鎢塊在氫氣中加熱到一千六百度，然後把他放在一機器中打，同時把溫度減低到八百度，則所得鎢塊成很柔韌，做燈絲等都是拿此法所做得的金屬鎢製造。

第六章 鎢的性質

鎢形很像鐵而含有鋼白色的光輝，質很重而且堅固。性很柔韌，可輾成薄片和抽成極細的絲，硬度高過一切普通的金屬，如與碳質相融合，則其硬度能高過鋼。每鋼一百分中，合鎢八分至九分即成最硬的鎢鋼。專造作車牀中的刀鑽等物，其最大的功用是用於燃爐中抗高溫的金屬物，因為他有很高的熔點。鎢與鹽酸或稀硫酸都不發生作用，不過與硝酸能起氧化作用而成鎢的氧化物。如以粉末狀的還原鎢，在瓷管中加以白熱，同時以乾燥的氯氣通過，則能與氯化合成三氯化鎢。其氧化物與強鹽基類混合而加高溫，即化合成各該鹽基類的鎢酸鹽。

鎢的物理性質同他的純粹度有很大的關係。下表中的記錄是試驗最純粹的鎢所得的結果：

比重(specific gravity)	19.3—21.4(20° C.)
抗張強度(tensile strength)	322—427 kg/mm ² 或 490,000 lb/in ²
膨脹係數(coefficient of expansion)	43×10^{-3}
比熱(specific heat)	0.0358
硬度(hardness)	4.5—8.0 (Moh 表)

熔點(melting point)	3370°C 6100°F
沸點(boiling point)	5900°C 10650°F
燃燒熱(heat of combustion)	1040 cal./g. 191400 cal./g. atom.
壓縮性(compressibility)	0.28×10^{-6} (20° C)
電阻(electrical resistance)	5.0—6.2 microhm/cc (25° C)
彈性係數(Young's modulus of elasticity)	60×10^6 lbs/sq. in 或 42200 kg/sq. mm

第七章 鎢的功用

鎢的功用很廣，總合可分爲五類：(一)用於電力方面的設備，(二)發光上用，(三)其化合物的另雜用處，(四)做非鐵合金，(五)鎢鋼。

(一)通電的銜接點(contact point)有用鎢製。在變壓機，電話機中都拿鎢來替代，因為他有一很高的蒸發點(vaporization point)及硬度(hardness)，同時他的導熱率亦比鉑大一倍，而其價亦比鉑賤多。用於電爐中發熱的絲，亦用鎢做的爲最好，因他能產生很高的溫度，攝氏一千六百至一千八百度。鎢製的電極在電氣化學中亦有很大的用處，而且他不會腐蝕而發銹，鎢片最近被採用在無線電報機及電話機中，其效果很大。此種鎢片的製法是拿已打過的鎢塊，在氫氣中加熱到攝氏一千二百至一千四百度時，拿出壓成所需要的厚薄的鎢片。

(二)鎢在製發光絲的工業上，佔最重要的地位。在最初時是以炭來做燈絲，後在西曆一八九八年有一名威爾斯貝克(Welsback)發明以銱(osmium)製燈絲，但此種燈泡終不能

普及，因為他的成本過高，同時此元素性很脆，故其絲只能直放。而且只能通過較低的電壓，到西曆一九〇三年有名西門斯好爾斯基 (Siemens-Halske) 拿鈿 (tantalum) 做燈絲，始在工業上得到成功，他能使普通的電壓都能通過，以後就改用鎢做燈絲。

(三) 鎢有一種特別性質即不受酸與鹼性溶液的作用。故其用處更廣。如離心機 (centrifugal machines) 中的鋼，壓榨過濾機 (filter press) 的架子及支持物，製酸用的各種器具，樂器上的金屬絃，鋼筆頭，電表，及表中彈簧等，還有用氮與空氣以接觸法做氨時所用的接觸劑亦有用鎢，亦有用於做砝碼的。

至於鎢的化合物，亦有很多用處，如他的氧化物在陶器磁器玻璃中能顯出不同的黃色。鎢酸鈉能用為媒染劑 (mordant)，同時亦能漂白醋酸。

(四) 鎢對於合金鋼的影響亦很大，在合金鋼中加鎢後，能使合金鋼的硬度增加，使不受氧化作用，及酸的腐蝕而至於生銹。有些合金鋼加鎢後，他的硬度比金鋼鑽都硬，鋁金屬中倘加少量鎢則所得的合金硬而發亮。名 “partinium”。法國曾用他做汽車中的各種另件工具。“sideraphite” 為鎢，鐵，鎳，鋁，銅的合金。其外表很像銀子，很柔韌而不受酸的腐蝕作用，

而且能被打成薄片。亦有鎢合金做裝飾品用的，如有一種合金，內含百分之七十五金，百分之十至十五鎢，和百分之十五至十銀，所得的合金其光彩比白金更好。此合金中的金倘換銀，則做出的合金，更能不受氧化作用，而產生很美麗的光彩。

在非鐵合金中最重要的一種鎢合金為“stellite”，此合金硬而脆，銀白色，除最濃的酸外不受其他各種酸的作用，其功用很廣，尤宜於製造刀叉類之利器。因他能產生一很利銳的刀口，遇到菜汁中的酸亦不會失去其外表的光彩。其他如自來水鋼筆頭，牙科，外科所用的工具，都有拿此合金製造。

(五)鎢鐵合金是鎢的最重合金，因鎢鋼中所含的鎢數量很大。而用於其他各種合金中，則數量很少，故差不多百分之九十到九十五的鎢是用於製鎢鋼。這種鋼中加鎢後則能增加硬度，柔韌性，同彈力。其最特別一點就是當他被燒至赤熱時，仍能保持他原有的硬度，故在機械工廠中都用他做割切的工具。普通這種鋼中倘只含鎢，須用淬火法增加他的硬度，其唯一功用是做永久磁鋼。在鎢鋼中含別種金屬元素同鎢合製成各種性質不同的鋼，普通在鋼中炭份為 0.5 至 0.75，錳 0.5，鎢則自百分之 12 到 15，或 18 至 20，鈳 0.5 至 2.5，鉻 2.0 至 6.0。

第八章 鎢的化合物

鎢與鉬有很相似的地方，就以化合物說相像的地方很多，鎢的氧化物有好幾種，而以三氧化鎢為最重要。他主要的化合物很多從酸性三氧化鎢同他物作用而產生。在下表中為鎢化合物的大概及其特點。見下表：

凡原子價低的化合物，大都是還原原子價高的化合物而得的。此無甚重要，在還原作用時，還原劑所產生的顏色，同在還原氧化鉬時一樣，但鎢有一點卻同其他金屬元素不同。當鎢的原子價由二價增至五價時，鹼性 (basicity) 反增加少許，故鎢的原子價要到最高的時候纔呈酸性。鎢的能產生複雜化合物 (complex compounds) 同鉬亦很相似。一個分子的鹼性氧化物能同一，二，三，四，五，六，或八個分子的三氧化鎢化合，當三氧化鎢同矽，磷，砷，釩等氧化物化合時，能產生各種複雜鎢酸鹽化合物。

(一) 氧化物，在許多氧化物中，只有二氧化鎢和三氧化鎢為重要，通常此氧化物是燃燒仲鎢酸銨結晶而得到的。但所得氧化物常為綠色。其顏色改變不外乎受灰塵或有機物的還原。

鎢的化合物

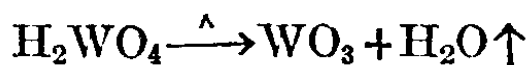
原子價	氧化物	氮氧化物	性質	鹽	類	顏色	特	點	名	稱
W ⁺⁺	—	—	鹼性	WCl ₂		灰色(棕色溶液)	在空氣中即能氧化		dihalide	
W ⁺⁺⁺	—	—	鹼性	K ₃ W ₂ Cl ₉		黃至綠色	只有複雜化合物		double chloride	
W ⁺⁺⁺⁺	WO ₂	—	鹼性	WCl ₄ , WS ₂ W(CN) ₄ ·4KCN		灰色			tetrahalide disulfide	
W ⁵⁺	—	W(OH) ₅ [?]	鹼性	WCl ₅ , WOCl ₃ W(CN) ₅ ·3KCN		墨綠色			pentahalide	
W ⁶⁺	WO ₃	WO ₃ ·H ₂ O xWO ₃ ·H ₂ O	鹼性	WCl ₆ , WOCl ₄ WS ₃		紅色	在空氣中不發生變化 在沸水中能分解		hexahalide	
			酸性	1. H ₂ WO ₄		黃色	1. 鹼性鹽能溶解		1. normal tungstic	
				2. H ₂ W ₄ O ₁₃		黃色	2. 鹽化物能溶解		2. meta-tungstic	
				3. H ₁₀ W ₁₂ O ₄			3. 鹽化物能溶解		3. para-tungstic	
				4. xH ₂ O·yWO ₃			4. 變化很大		4. poly-tungstic	

作用，或受光的接觸作用所產生。

(甲) 二氧化鎢，其製法可用氫氣還原三氧化鎢，或加水分解四氯化鎢 (WCl_4)。二氧化鎢為紅色或棕色的粉末，很容易氧化成六價鎢。有時亦能得十八邊形結晶，不受空氣的作用，亦不溶解在鹽酸中。無定形的二氧化鎢則受空氣的作用，並能溶解在任何酸中。



(乙) 三氧化鎢，可把鎢酸，金屬鎢，硫化物，或原子價低的氧化物加強熱灼燒即能得三氧化鎢。通常三氧化鎢為黃色無定形的粉末。但亦有結晶體，不溶解於水中，亦很難溶化。但在氫氣中加熱到二百五十度能得藍色氧化鎢。此三氧化鎢除氟酸外其餘各種酸都不能溶解。但卻能溶解在氨中及其他各種鹼性溶液中。



(丙) 介成氧化物 (intermediate oxide)，可把三氧化鎢局部還原而得藍色鎢 (tungsten blue)。但在此種還原作用所產生的氧化物，不會是一單獨的氧化物。因為此還原作用自三氧化鎢起，其作用一直繼續到二氧化鎢，甚至於到金屬鎢。有很多化學家曾寫了許多種的組織式來代表這藍色氧化鎢如

W_2O_5 , W_3O_8 , W_4O_{11} , $W_5O_{14} \cdot H_2O$ 。但結果亦不過是各種不同成份的三氧化鎢和二氧化鎢的混合物。如 W_2O_5 即 $WO_2 \cdot WO_3$; W_3O_8 即 $WO_2 \cdot 2WO_3$; W_4O_{11} 即 $WO_2 \cdot 3WO_3$; W_5O_{14} 即 $WO_2 \cdot 4WO_3$ 。

(二) 鎢酸 (H_2WO_4)，鎢酸鹽溶液加沸鹽酸即得黃色鎢酸沉澱，倘加冷的酸則得白色鎢酸 ($H_2WO_4 \cdot H_2O$) 沉澱，可能溶解在水中。但在沸騰時，仍能變成不溶解在水中的黃色鎢酸 (H_2WO_4)。大部份鹼性鎢酸鹽都能溶解，但鎢酸鉀與鎢酸銨則較難溶解。



(三) 鎢酸鈉 (sodium tungstate, Na_2WO_4)，可用碳酸鈉或氫氧化鈉與三氧化鎢一同熔化。把所得熔質加水溶解能自動結晶出來。其結晶體有多種，都能溶解在水中。在六度以上所得的結晶為 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 。在這溫度以下所得的結晶為 $Na_2WO_4 \cdot 10H_2O$ 。倘把熔化所得的仲鎢酸鹽溶解在水中，能得酸性鎢酸鹽 $2Na_2O \cdot 3WO_3 \cdot 7H_2O$ 結晶。能溶解在水中，產生一很強烈的鹼性作用。



(四) 鎢酸銨 [ammonium tungstate ($(NH_4)_2WO_4$)]。鎢酸

溶解在氨中即能得鎢酸銨，倘把溶液蒸發乾，所得結晶為仲鎢酸銨。鎢酸鈣 (calcium tungstate, CaWO_4) 為白色無定形粉末。可在鎢酸鈉溶液中加氯化鈣，即得白色鎢酸鈣沉澱。



(五) 偏鎢酸 (meta-tungstic acid, $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 為細黃色結晶體，能溶解在水中。在一百度時即脫水分解。以高溫灼燒即得三氧化鎢。

偏鎢酸鹽 (meta-tungstates) 可用鎢酸鹽溶液和鎢酸一起沸騰，直到此混合物過濾後所得的濾液加酸後無沉澱產生為止。大部的偏鎢酸鹽都能溶解在水中。其組織式為 $\text{M}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。其溶液呈很弱酸性。倘呈鹼性則會變成鎢酸正鹽 (normal tungstate)。此溶液在冷時加鹽酸無沉澱產生。但倘長時間沸騰，能得鎢酸沉澱。他和其他各種鎢酸鹽溶液有一很大的異點，即其溶液加鹼土元素 (alkaline earth) 或重金屬元素溶液 (除汞與鉛鹽) 後不產生沉澱。但倘加醚 (ether) 即能把偏鎢酸完全沉澱出來。偏鎢酸鹽溶液亦能把有機鹽基 (alkaloids) 和有機鹼性物沉澱出來。

偏鎢酸鈉 (sodium-meta-tungstate, $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

爲透明四邊形結晶體，在乾燥空氣中能凝成晶粉。偏鎢酸鉍能產生含六個分子水和八個分子水的二種水化物。第二種的鎢酸鉍在一百度時內中七個分子的水即逃去，到一百二十度時氫亦出來。到二百度以上時，最後一分子的水亦出來。第一種含七個分子的鎢酸鉍，可由偏鎢酸鹽溶液中加酒精沉澱出來。偏鎢酸鉍 (barium metatungstate, $\text{BaW}_4\text{O}_{13} \cdot 9.5 \text{H}_2\text{O}$) 可用熱 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 溶液加氯化鉍 (含少量鹽酸) 溶液，俟冷後即能得此化合物的結晶。他在空氣中無變化，但加熱到一百度時則有六個分子的水逃去。至二百二十度時最後一分子的水亦逃去。此化合物的唯一功用是做別種偏鎢酸鹽。

(六) 仲鎢酸 (paratungstic acid) 以稀仲鎢酸鉍溶液同硫酸混合得仲鎢酸。倘把酸的濃度增加則產生鎢酸。

仲鎢酸鹽 (paratungstates) 在所有的鎢酸鹽中佔最重要。但他沒有一定的成份。Marignac 氏曾定此化合物的組織式爲 $5 \text{R}_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ，亦有人定爲 $3 \text{R}_2\text{O} \cdot 7 \text{WO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 。在高溫時能脫水分解成正鹽 (normal salt)。

仲鎢酸鈉 (sodium paratungstate) 的製法有好多種：一，加三氧化鎢入碳酸鈉或氫氧化鈉溶液中或二，以鹽酸中和沸騰的鎢酸鈉溶液，三，在鎢酸正鹽 (normal tungstate) 溶液中

加偏鎢酸鈉溶液。

仲鎢酸銨 (ammonium paratungstate) 當含水三氧化鎢溶解在過多的氨水中，即產生仲鎢酸銨結晶。在平常溫度中所得的結晶其組織式為 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 或 $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，他有二種結晶體，一為針狀，一為片狀，在空氣中都很隱固。但加熱到一百度時則內中水份大部蒸發。倘把溶液加熱至沸騰，則氨亦離去。仲鎢酸鹽在乾燥時，加熱到六十度，氨即蒸發。倘繼續加熱，則產生藍色氧化鎢或三氧化鎢。通常我們要提清化合物中的鎢，大都先把他變成仲鎢酸銨，故此鹽相當重要。

(七)古銅鎢 (tungsten bronzes) 還原鹼性鎢酸鹽或鹼土金屬即得，此類化合物的組織式為 $\text{R}_2\text{O} \cdot (\text{WO}_3)_x \cdot \text{WO}_2$ 其中的 x 可由一改變到七，此種化合物都不受酸性或鹼性作用。只有沸濃的王水 (aqua regia) 能溶解他，或同蘇打，硫，過硫酸銨 (ammonium persulfate)，或酸性硫酸銨 (ammonium acid sulfate) 等共熔化，則亦能起作用。其另一製法，用氫，錫在高溫時還原酸性鎢酸鹽，或在無空氣的地方以鎢酸正鹽同二氧化鎢一同熔化。

(八)複雜鎢酸 (complex tungstic acid) 的種類很多，如

磷酸，砷酸，銻酸，釩酸，和硼酸都能和不同成份的鎢酸凝結而成複雜鎢酸。內中三氧化鎢和別種氧化物的比率為一比七到一比二十四。

(甲)磷鎢酸 (phosphotungstic acid, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 為一很重綠色結晶體，其製法有二：(一)以準確的成份配合正磷酸(orthophosphoric acid)同偏鎢酸在一起蒸發。(二)在濃磷酸鈉與鎢酸鈉混合溶液中加硫酸，所產生的磷鎢酸可拿醚(ether)吸出。此種酸普通用於沉澱有機鹽基(alkaloids)，蛋白質(protein)，及鉀游子和銨游子。

(乙)矽鎢酸(silicotungstic acid, $4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$) 為黃色斜方形結晶體，能溶解在水，醚，酒精中。常用於做鹼性靛藍顏料 (basic aniline dyes) 的媒染劑(mordant)。

(丙)硼鎢酸(borotungstic acid)為黃色液體，比重為3.0，鎘鎢酸硼 (cadurium borotungstate)，其組織式為 $2 \text{CdO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{WO}_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ 。在七十五度時，即溶解在本身的水分子內，產生一濃黃色液體。其比重為3.55。

(九)過鎢酸 (pertungstic acid) 的製法是用過氧化氫同鎢酸或鎢酸鹽加熱至沸點，即得此物。此化合物很易溶解而不

穩固。

(十) 氟化鎢 (WF_6) 可用氟化氫或氟化砷 (AsF_3) 在白金蒸餾皿中同氯化鎢 (WCl_6) 起作用。然後在九十度左右蒸餾。所得蒸氣凝結在冷的瓶中，成淡黃色液體，沸點為十九度半。在二度半時能成白色固體，在通常溫度時化為一氣體，約比空氣重十倍。

(十一) 鎢的氯化物有四種：(甲) 二氯化鎢 (WCl_2) 為灰色粉末，以氫氣還原六氯化鎢，或把四氯化鎢在二氧化碳中加熱，都能得二氯化鎢。(乙) 四氯化鎢 (WCl_4) 可用高原子價的氯化物還原，為棕色粉末或結晶，遇冷水局部分解產生棕色氧化物與氯化氫。(丙) 五氯化鎢 (WCl_5) 在低溫中以氫氣還原六氯化鎢，即產生此氯化物，為暗綠色結晶，很易蒸發和潮解，能局部溶解在水中。但大部份起加水分解作用，產生藍色氯化物與氯化氫。(丁) 六氯化鎢 (WCl_6) 在純粹而乾燥的氯氣中燃燒金屬鎢，即能得此氯化物，為暗紫色結晶。

(十二) 溴化物有 WBr_2 , WBr_5 , WBr_6 , $WOBr_4$ 和 WO_2Br_2 與碘產生 WI_2 同 WI_4 此種化合物同氯化物很相似。

(十三) 硫化物(甲) 二硫化鎢，以熱的金屬鎢直接同硫接觸或以硫化氫直接同熱的金屬鎢或六氯化鎢作用，都能得二硫

化鎢，爲灰黑色粉末，不溶解在水中，在空氣中能燃燒而產生三氧化鎢。倘在真空中燃燒，則硫逃去而存下金屬鎢。(乙)三硫化鎢 (WS_3) 在硫的蒸氣中把二硫化鎢加熱，即得咖啡色三硫化鎢粉末，能在空氣中燃燒，易同氯氣化合，但氫氣不能完全把他還原。他能產生膠狀液體，同時能溶解在鹼性氫氧化物，碳酸物，同硫化物溶液中，而產生棕黑色溶液。其另一製法，以三氧化鎢溶解在氨水中，再加酸使呈酸性，或在飽和硫化氫的鹼性鎢酸鹽溶液中加酸都能得三硫化鎢。

(十四) 鹼性鎢酸硫鹽同鹼土金屬的鎢酸硫鹽，都能得自充滿硫化氫的鎢酸鹽溶液中。倘把溶液中的鹼性減少，則產生三硫化鎢沉澱。

硫鎢酸銨 [ammonium sulfotungstate, $(NH_4)_2WS_4$] 的製法可把鎢酸溶解在過量的氨水中。同時把這溶液通硫化氫則得此化合物。其爲橘色結晶體，有金屬暈色，燃燒後則生二硫化鎢。

(十五) 磷化物，倘以磷的蒸氣通過熱鎢粉末時產生黑綠色 W_3P_4 。倘在乾燥的磷化三氫 (PH_3) 氣體中，把六氯化鎢加熱能產生 WP_2 爲黑色結晶。在空氣中不起作用，亦不溶解在水中及有機溶劑中。倘把二磷化鎢同磷化銅 (copper

phosphide)作用能得磷化鎢(WP)。

(十六) 碳化物, 碳和鎢所產生的化合物, 在各種狀況下有各種不同的成份。當鎢粉在含炭的氣體中加熱, 在八百六十度時為 WC, 在一千度時為 W_3C_4 , 倘拿氧化鎢與碳或碳化鈣(calcium carbide)一同燃燒, 則得 W_2C 或 WC。

第九章 鎢的預審試驗法

(一)在室內溫度中加冷鹽酸入鎢酸鹽溶液中，能得白色沉澱，爲含水鎢酸 ($H_2WO_4 \cdot H_2O$)。倘加熱灼燒則白色沉澱變成黃色，倘在熱鎢酸鹽溶液中加沸鹽酸，亦能得黃色鎢酸沉澱。這兩種沉澱都能溶解在氨水及其他鹼性溶液中。倘鎢酸鹽溶液中含有磷酸，砷酸，草酸等則阻止鎢酸沉澱。鈳酸鹽 (columbate) 加酸後亦能產生白色沉澱。不過他同鎢酸沉澱有很大不同點，即他能溶解於水中，亦能溶解在氟酸和極濃的硫酸中，而鎢酸則不能。

(二)鎢酸在酸性溶液中加鋅或錫，能起還原作用，產生藍色鎢沉澱 (tungsten blue)。倘溶液中有磷酸存在則變藍色溶液。

(三)在鋼中的鎢可把鋼溶解在硫酸中，則鎢不溶解成黑色渣滓留下，倘再加硝酸則變黃色。

(四)以濾水紙用鎢酸鹽溶液浸濕，再加些鹽酸在上面，在火上烘乾，則產生黃色鎢酸，倘在鎢酸溶液中浸過的濾水紙上面加二氯化錫 ($SnCl_2$)，略加熱則顯藍色。

(五)新可寧 (cinchonine) 或奎寧 (quinine) 加入酸性錫酸鹽溶液中,能得白色沉澱。

(六)氧化錫同氧化鉬在一起,則可加氧氯化硒 (selenium oxychloride) 分離。因氧化錫不能溶解在此溶液中,而氧化鉬能。

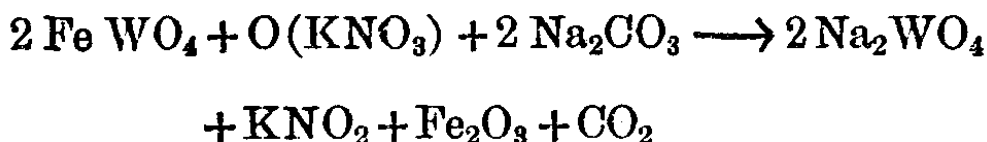
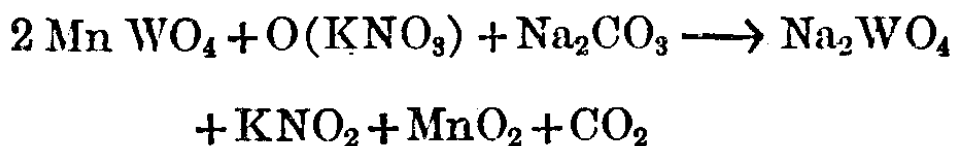
第十章 鎢的分析法

中國所出產的鎢礦，大都是屬於鎢鐵錳礦石(wolframite)，其中最主要的成份爲鎢，鐵，錳，矽四元素。本章所述亦以分析此四元素爲主。

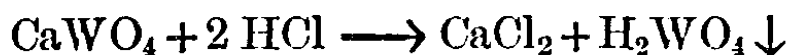
(一)鎢砂的溶解法：以一克鎢砂，在蒸發皿中加濃鹽酸約 15 cc，然後加熱蒸發乾，再加濃鹽酸蒸發至容積減少到一半時，加數滴硝酸，再蒸發乾。用稀鹽酸溶解，則鐵同錳都成氯化物溶解成液體。而鎢則變黃色鎢酸同矽成沉澱，過濾後同母液分離。除此法外，另亦能用王水或氟酸來代替鹽酸，但用王水時礦砂中須不含砷和磷。

(二)鎢砂的熔解法：

(甲)以 50% 碳酸鈉，及少量硝酸鉀，同鎢砂放在白金坩堝中(倘不分析鐵，則可用鐵坩堝)，以八百度到九百度左右的溫度灼燒。(溫度過高則內中錳變成六價，成綠色 $3 \text{MnO}_2 + 3 \text{Na}_2 \text{CO}_3 + \text{KClO}_3 \rightleftharpoons 3 \text{Na}_2 \text{MnO}_4 + \text{CO}_2 + \text{KCl}$ ，倘溶解在酸中則得 $3 \text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) 灼燒一小時，以沸水溶解。



(乙)以二倍重的氯化鈣同鎢砂混合在坩堝中熔化，約一小時取出，溶解在沸水中，則鐵同錳鈣都變成氯化物溶解，在餘下的渣滓為鎢酸鈣同砂，加沸酸鹽即得黃色鎢酸沉澱。



(丙)以鎢砂與3%碳酸鈣20—30%氯化鈉共於坩堝中灼燒，約半小時，然後加鹽酸燒沸，約一刻鐘，則石灰，氧化鐵同氧化錳都溶解而留下黃色鎢酸。

(三)鎢的測定法：

(甲)在(一)中所得鎢酸同砂的混合物，加氫氧化銨溶解。過濾後同砂分離，所得濾液蒸發後，得鎢酸銨結晶。

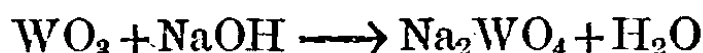


再以高溫灼燒則得黃色三氧化鎢。



(乙)在(一)中所得鎢酸亦可用滴定法 (titration) 測定，先把黃色鎢酸沉澱在濾紙上以熱的稀鹽酸洗滌，除去內中未

取盡的鐵質，然後以百分之五濃的硝酸鉀溶液洗濯以除去酸，最後用蒸餾水洗濯，洗後用量管加 50 cc $1/10$ N 氫氧化鈉，把沉澱由濾紙上沖入燒杯中，再以蒸餾水沖洗，俟鎢酸完全溶解後，其多餘的鹼性溶液拿 $1/10$ N 鹽酸中和。



由下公式中可算出氧化鎢或純鎢的成份。

以 A 代表所用去 $1/10$ N 氫氧化鈉的容積。

以 B 代表所用去 $1/10$ N 鹽酸的容積。

$$\frac{(A - B) \times 9.2}{\text{試樣重}} = \% W$$

(丙)在(二)(甲)中所得的鎢酸鈉溶液，加熱至沸騰，再加沸濃鹽酸則得黃色鎢酸沉澱。



或把鎢酸鈉溶液加稀鹽酸使成酸性，再加 5 cc 新可寧 (cinchonine) 則得白色沉澱，灼燒後即得黃色氧化鎢。

(丁)在(二)(乙)中所得的鎢酸鈣可加沸鹽酸 (50 % HCl + 50 % H₂O) 則變成黃色鎢酸，同時須加少量硝酸以助氧化作用，過濾後加氨水溶解鎢酸，而同砂分離。把鎢酸鈉溶液蒸發，得其結晶，再加熱灼燒，內中氨蒸發餘下純粹氧化鎢，或在鎢

酸銨溶液中加鹽酸亦可得鎢酸沉澱。

(四) 矽的測定法。

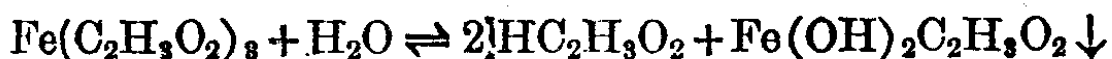
(甲)從(一)中所得的鎢酸沉澱內含矽，可一同放在白金坩堝中灼燒，燒後把重量秤下，然後加數滴硫酸及 10 cc 氟酸，在蒸氣鍋上蒸發至乾，再在本生燈上加高溫灼燒，俟冷後再秤其重量，以這次所得的重量同第一次所得的重量相減，則所減少的重量即為氧化矽的重量。

(乙)在(二)(甲)中所得的渣滓中含錳，鐵，矽。可加濃鹽酸一起沸騰，則鐵同錳都溶解，成氯化物。餘下氧化矽不溶解，過濾把濾紙上的氧化矽以熱水洗濯至濾液無酸性。然後把他烘乾，灼燒而得氧化矽。

(五) 鐵錳的分離法及測定法。

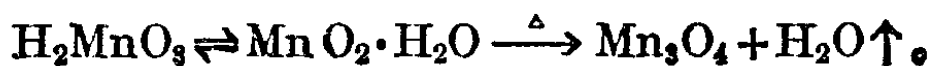
醋酸銨分離法：把鎢砂溶解在沸鹽酸後所得的酸溶液沖淡到 200 cc，然後加氫氧化銨至溶液成深紅色，再用碳酸銨溶液把他中和。倘有棕紅色沉澱出來，是由於鹼性溶液加得太多，可加少量鹽酸把他溶解。再加碳酸銨中和，加醋酸銨結晶 (0.75 g $\text{NH}_4\text{Ac}/1\text{gFe}$)。然後把容積加沸水增加至 1,000 cc，則得棕紅色沉澱，再沸騰數分鐘後過濾。





把所得沉澱以稀醋酸銨溶液洗濯，烘乾後灼燒，則得三氧化二鐵。

把過濾後所得的液體加碳酸鈉溶液中中和，再把他蒸發至容積為 250 cc，俟冷至五十度左右加 23 cc 溴或 50 cc 溴水 (bromine water)。拌攪後，再加 25 cc 氨水(1:1)再拌攪，最後加熱至沸騰，得棕黑色沉澱。過濾後烘乾，加熱灼燒得黑色四氧化三錳。



第二篇 鉬

第一章 鉬的歷史

天然出產的硫化鉬，性質柔軟，帶微黑色，其外表和石墨相像。即在十八世紀末葉，歐洲的市場上鉬和石墨都混稱 molybdän 或 molybdenum，隨處出賣。不過當時在一七七八年間希利氏早已看出石墨和鉬鑛乃是兩種不同的物質。石墨遇硝酸不起任何化學變化，但鉬鑛遇硝酸後，即有白色固體物質沉下，希利遂命名為鉬酸 (molybdic acid)。貝格曼氏獻議希利，謂鉬酸是一種新金屬的氧化物，其中必有一種新金屬存在。不過當時希利氏無適當的高熱熔爐可以使鉬酸還原，遂把這問題交給他的朋友埃爾木 (Hjelm) 氏去研究。

埃爾木氏名彼得雅各 (Peter Jacob)，他受了希利氏的囑託後，就開始用碳末還原鉬酸，又因為他想使鉬酸和碳末縝密混合，所以他就用麻子油 (linseed oil) 來把他們調成糊狀，然後把他放在密閉的坩堝裏加高溫。當灼燒後，油液都炭化而去，碳遂使鉬酸還原為金屬。此種金屬就定名為 molybdenum。

一七八九年培雷狄爾 (Pelletier) 氏證實一般鑛物家所謂的鉬，乃是鉬的硫化物。至於希利氏所謂的鉬酸，在天然界中並沒有這種鑛產，乃是用硝酸去氧化硫化鉬所製得的東西。

鉬的性質比鎢更柔，其展延性也更大，今日的無線電播音機上所用的電池，格子和屏幕等等，都是用鉬製成的。

第二章 鉬的存在

鉬的主要鑛石爲輝鉬鑛(molybdenite, MoS_2) 約含 60% 鉬。另一爲鉬鉛鑛(wulfenite, PbMoO_4) 約含 37% 到 43% 氧化鉬。其他如鉬鐵鑛(molybdic ocher or molybdite, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) 含 57% 到 59% 三氧化鉬。最近發現鈷鉬鑛(pateraite, FeCoMoO_4) 含 65% 三氧化鉬。但大部份的鉬還是從輝鉬鑛中提出來的。雖然亦有一部份是從鉬鉛鑛中提出, 但總屬少數。

輝鉬鑛的分佈很廣, 其分佈最廣的地方有奧地利亞(Australia) 挪威 (Norway), 加拿大 (Canada), 日本 (Japan), 和美國 (United States), 在保利維亞 (Bolivia), 南非洲 (South Africa), 新西蘭 (New Zealand) 等地亦有輝鉬鑛的分佈。

下表爲較重要鉬鑛的大概和他的特點:

礦名	化學組織式	含 鎳 成 分	礦石的判別
輝 鉬 鑛 (molybdenite)	MoS	60.0	青 灰 色
鉬 鉛 鑛 (wulfenite)	PbMoO_4	26.2	黃 白 色
鉬 鐵 鑛 (molybdic ocher)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	無 定	黃 色
鉬 鎢 鑛 (powellite)	$\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$	無 定	黃 綠 色

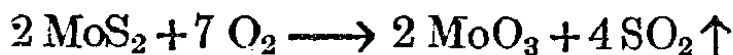
比 重	混 合 物	分 解 礦 石 的	
		溶 劑	溶 劑
4.8	W, Fe, Cu, F Si, Ca, Bi, Sn	HNO ₃ +KClO ₃ 王 水	Na ₂ CO ₃ +Na ₂ O ₂
7.0	Ca, Zn, Fe, W, Si,	HCl+H ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃ +Na ₂ O ₂
4.5	同 上	HCl	同 上
4.3	同 上	王 水	同 上

第三章 氧化鉬的提取法

氧化鉬或鉬酸鹽的提取法，要看各種鑛石以及其所含的雜質而定。通常含鉬成份最高的鉬鑛有二種：一為輝鉬鑛 (molybdenite)，一為鉬鉛鑛 (wulfenite)。本章所述即於此二種鑛中提取氧化鉬或鉬酸鹽為主。而每一種鉬鑛其提取的方法亦有很多種。現分述如下：

甲、從輝鉬鑛中提取氧化鉬：

(一)把鑛石先磨成細砂，放入熔爐中煅燒，直至內中的二硫化碳完全蒸發，再加氨水把三氧化鉬溶解，內中的鐵，銅，鈣，則成沉澱，過濾後，濾液加熱蒸發，得鉬酸銨結晶。或把硫化鉬直接在氧氣中加熱至一千一百到一千五百度，則起昇華作用而得純粹的三氧化鉬。



(二)以鑛石同濃硝酸一起加熱，得三氧化鉬。過濾後，以清水洗濯，用氨水溶解，再加熱蒸發得鉬酸銨結晶。

(三)把鑛砂在攝氏二百八十六度時，通氯氣同鑛砂接觸，產生氯化鉬。此氯化鉬可用蒸餾法把他提出，內中所含硫以及

其他氯化物可用分別凝結法 (fractional condensation), 把他們取除。

(四)使鑛砂同鹼性硫化物或多硫化物 (polysulfide) 溶液起作用, 則鑛砂中的鉬成可溶性硫代鉬酸鹽 (thiomolybdate), 此化合物再加酸或同鑛砂接觸而成鉬酸鹽。

(五)爆燃 (deflagration) 輝鉬鑛石和硝酸鉀, 然後用水溶解, 溶液加硝酸則得鉬酸。

(六)電解法, 把鑛石磨成細粉粒, 加硫酸混和成泥漿狀, 放在一鉛板上作為含稀硫酸電池中的陽極 (anode), 通電後鹼性混雜物如鐵, 錳, 鈣等, 在陽極上溶解, 而存下氧化鉬。

乙、從鉬鉛鑛中提取氧化鉬或鉬酸鹽:

(一)先用稀鹽酸洗濯鉬鉛鑛石, 以洗去碳酸物, 磷酸物及氧化物等雜質, 然後加濃鹽酸加熱溶解, 俟冷後, 則同氯化鉛分離, 餘下的鉛則可使他成硫酸鉛沉澱出來, 或把溶液蒸發乾加氨水, 則鹼性氯化鉛乃留於溶液中, 而鉬酸鉍會結晶出來。此法亦可加硝酸蒸發而得鉬酸。

(二)以硫化鈉同鑛石起作用, 則內中的鉛, 錒, 金, 銀成不溶解渣滓。溶液中的鉬使成鉬酸鈣 (CaMoO_4) 沉澱, 以後直接把他變成鉬酸鉍, 或直接用他做鉬鐵合金, 或加入剛熔化的鋼

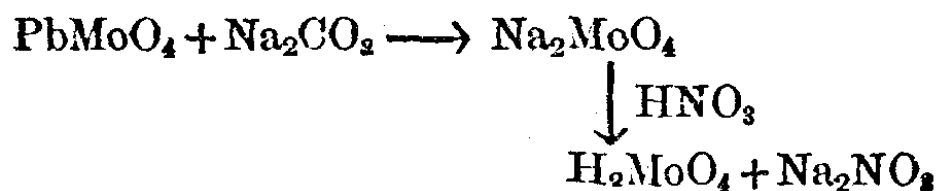
熔質中可做合金鋼，因鋼中的炭和矽能直接把他還原成金屬鉬。

(三)以鑛砂加濃硫酸，加熱分解，得藍色溶液，加水沖淡，把硫酸鉛濾去，濾液再加硝酸蒸發，則得鉬酸。

(四)以鑛砂同碳化酒石酸鈉 (sodium tartrate) 及硫一起加熱，得硫鉬酸鈉 (sodium sulphomolybdate)，把他溶解在水中，加硫酸即能得三硫化鉬沉澱，過濾後加熱灼燒則得純粹三氧化鉬。

(五)把鑛砂同炭粉通氯氣加熱，則得二氯化鉬，可用酒精把他吸出。

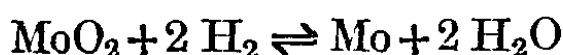
(六)以鉬鉛鑛粉粒同碳酸鈉混和加熱熔化，熔質用熱水溶解，過濾後濾液加硝酸蒸發至乾，內中的硝酸鈉可加水溶解提去，而餘下鉬酸。或在最初熔化時，另加鐵屑或碳化酒石酸鉀 (potassium tartrate)，則能把鉛還原成金屬鉛而不影響鉬酸的產生。



第四章 鉬的冶金法

(一)鉬的氧化物在高溫時易於揮發，故在氧化鉬被還原時溫度不能過高。最好用原子價底的氧化鉬還原較為適宜，由實驗結果，溫度在三百度左右，還原作用能使三氧化鉬還原成二氧化鉬。在五百至六百度，則二氧化鉬開始起還原作用成金屬鉬。

(二)當氫氣在七百度同氧化鉬起還原作用時，所產生的水蒸氣和金屬鉬無可逆反應產生，倘溫度在七百度以上，則可能產生可逆反應，



倘加過量的氫氣使作用向右面進行，則能把氧化鉬完全還原成很純粹的金屬鉬。

(三)把輝鉬鑛石和二氧化鉬在電爐中加熱，其作用為



此法所得金屬鉬能到 98.5%，含 0.7% 硫。

(四)最普遍的方法是用碳還原氧化鉬，不過所得鉬常含碳份，倘加熱時間太長則內中碳分亦會增加。倘拿含碳的金

屬鉬再同氧化鉬一起熔化，則能得很純粹的金屬鉬，約可到99.98%。

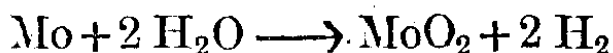
(五)電解法，以金屬汞，由試驗的結果，當陰極為最適宜。以0.6—1.0 amp./sq. cm. 的電流密度 (current density)，1.2—1.4 N 的硫酸，電解鉬酸鈉溶液，能得很純粹的金屬鉬。從鉬酸鈉溶液中電解得一克金屬鉬，需時約五十分鐘。

(六)在商業上常用的方法，即以輝鉬鑛砂同很細的金屬鋁起還原作用，所產生的金屬鉬，內中可能含百分之一的鐵以及少量砂。

乙、化學性：鉬的化學性有很多地方同鎢很相像，其同他物的化學作用分述如下：

(一)空氣 在通常溫度中，其表面與空氣長時間接觸，會失去其金屬光彩。倘在空氣中燃燒，則先變成棕色，次呈藍色，最後成灰白色。倘溫度再加高則能放射亮光而產生三氧化鉬結晶。

(二)水 倘長時間同水接觸，則其表面產生一層黃色氧化鉬，繼則變成棕色。



(三)氧氣 在氧氣中加熱至五百到六百度，則變成三氧化鉬。

(四)氟酸 氟酸對於金屬鉬無作用，倘同硝酸成混合溶液後能溶解金屬鉬。

(五)鹽酸 同鹽酸亦無作用，而與氯酸鉀則能起很快的作用。

(六)硫 鉬與硫在四百四十度以下無作用發生。但倘在一千二百度左右同硫化氫直接混合則能變成硫化鉬。

(七)二氧化硫能同鉬起作用產生二氧化鉬和硫。



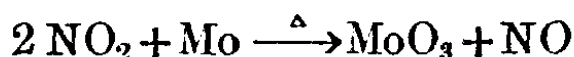
(八) 稀硫酸同鉬無作用，但濃熱的硫酸則能同鉬起作用而產生二氧化鉬與二氧化硫。



(九) 濃硝酸與鉬起氧化作用產生三氧化鉬與二氧化氮氣體。



(十) 二氧化氮同鉬加熱能得三氧化鉬。



(十一) 含銅鹽溶液中加入鉬能使銅沉澱出來。更能溶解在硝酸銀溶液中把銀分離。

(十二) 鉬能把中和性氯化汞 (mercuric chloride) 溶液還原成氯化亞汞 (mercurous chloride) 或至金屬汞。三氯化鐵亦能被還原成二氯化鐵。

在分析化學中的幾個化學作用：

(一) 濃鹼性鉬酸鹽溶液加稀酸能產生白色沉澱，此白色沉澱能溶解在過量的酸溶液中。

(二) 當鉬酸加濃流酸蒸發至乾後，所存的物質呈深藍色。

(三) 含鉬溶液，通硫化氫，先得藍色溶液，次則得棕色沉澱，最後變成黑色沉澱。

(四)鉬酸鹽溶液中加還原劑如鋅，二氯化鉛，硫酸亞鐵等，則溶液變成藍色到綠色，最後至棕色。

(五)在含鉬酸鹽的熱硝酸溶液中加磷酸鈉，則產生黃色磷鉬酸銨 (ammonium phosphomolybdate) 沉澱。

(六)在含鉬酸鹽的中和溶液中加硝酸亞汞 (mercurous nitrate) 產生白色沉澱，此沉澱能溶解在硝酸溶液中。倘加醋酸鉛則能得白色鉬酸鉛 (lead molybdate) 沉澱，亦能溶解在硝酸中，倘加亞鐵氰化鉀 (potassium-ferro-cyanide)，同時把溶液加鹽酸使成酸性則能得紅棕色沉澱。

第六章 鉬的功用

金屬鉬和鉬的化合物都有很大的用處，現分述如下：

(一)在發光工具中鉬有好幾種用處，在電燈泡中做鎢絲的撐子 (support)，尤其在氮氣或氬氣燈泡中的撐子須特別堅固。而用鉬為最適宜，鎢鉬合金(鉬 20% 鎢 18%)能製最好的發光絲，鐵鉬合金可用作弧光燈(arc lamp)中的電極。

(二)鉬絲能用在電爐(electric resistance furnaces)中當電圈絲(winding)。因為他能產生較高的溫度，而價亦較白金便宜。柔韌鉬(ductile molybdenum)，有用於製造 X 光的管子和電極整流器(voltage rectifier)。

(三)鉬鎢混合合金能製測高溫的熱電偶(thermocouple)，這合金所做的測溫表，他所測量的溫度能比別種合金所做的高。

(四)在牙科上所用的器具及天平中的標準砝碼亦有用金屬鉬製的，亦有用於做三電極真空管(audion tube)中的金屬網(grid)。

(五)在非鐵合金中鉬亦有很大的用處，倘用三氧化鉬和

三氧化鎢在氫氣中用電加熱，即產生一種合金，他不但能做發光絲，更能替代鉑。在鈷鉻合金中，加 20—25% 鉬，能增加硬度。

(六)鈷鉬合金的膨脹率數同玻璃一樣，更能拉成細絲。鈷鎳合金中倘加 10% 鉬同少量鐵或錳，則所得合金能不受酸的作用，凡含高碳分的鋼中，加 1% 的鉬，則所成的鋼，富於彈性，可用於做彈簧。

(七)在高速鋼中，鉬亦相當重要。其成分為 1—2%，碳 0.6%，鉻 4.5%，鎢 16—18%。永久磁鋼亦能用鉬製，含鉬 2—3%，碳 0.5—0.7%，鉻 0.5%。所得的磁鋼比用碳砂鋼 (carbon steel) 所鍊的好。還有其他各種鉬合金，有用於製造大礮上的後膛塞 (breech block) 和水雷艇中汽鍋上的鐵板。

(八)鉬的化合物亦有很多用處，有用於做磁器中的顏料，染絲和羊毛或皮革橡皮等。亦有用為作防腐劑，防火劑。在熱帶中用於保藏無煙火藥 (cordite)。鉬酸亦可做顏料，有幾種鉬的鹽類化合物能製藍色照片 (blue print)。因為此種化合物在光下能同幾種有機化合物起作用。鉬酸銨很多用於測磷酸鹽同測定鉛。

第七章 鉬的化合物

鉬在各種化合物中原子價的改變有五種，二，三，四，五，六，而頭四種的化合物無甚重要，亦不很穩固。最後一種六價的則很重要。大多數的化合物都由六價鉬的氧化物和他物化合而成。下表中為各種鉬化合物的比較及其性質。見下表：

原子價低的化合物，大都是從原子價高的化合物還原而得。當一可溶解的鉬酸鹽被氫氣還原時能產生一組很明顯顏色。

鉬很容易產生複雜鹽類 (complex salt)，有時內中所含的分子量很大，例如多鉬酸鹽 (polymolybdates) 含有十個分子的三氧化鉬和一個當量 (equivalent) 的鹼性氧化物。對於這一類的化合物，當時曾引起很多科學家的辯論，如福爾生 (L. Forsen) 他主張，凡已知的鉬酸鹽都能得自二種酸，即鉬酸 (molybdic acid) 和偏鉬酸 (meta-molybdic acid, $H_6Mo_{12}O_{39}$)。波斯脫爾耐克 (S. Posternak) 以為仲鉬酸鹽不能單獨產生出明顯的一組，而很同正鉬酸鹽 (orthomolybdates) 和偏鉬酸鹽相似。他們唯一不同點，即他們水化作用的程度

鉬化合物

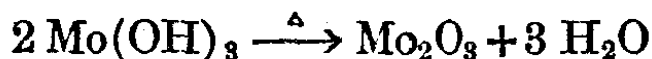
原子價	氧化物	氫氧化物	性質	鹽	類	顏色	名稱	特點
Mo^{2+}	MoO	—	鹼性	$Mo_3X_6; Mo_3X_6 \cdot H_2O$	棕黃	dihalide	MoX_2 未知 (1)	
Mo^{3+}	Mo_2O_3	$Mo(OH)_3$	鹼性	$\frac{MoX_3}{H_2O}; Mo_3X_3 \cdot KX \cdot H_2O$	紫紅	trihalide	為結晶體，能溶解。	
Mo^{4+}	MoO_2	$Mo(OH)_4$ 或 $MoO(OH)_2$	鹼性	$MoX_4; MoS_2$	棕灰	tetrahalide disulfide	結晶體，加熱即分解，空氣中能氧化。	
Mo^{5+}	Mo_2O_5	$Mo(OH)_5$ 或 $MoO(OH)_2$	鹼性	$MoX_5; MoOCl$ $Mo_2S_5; Mo_2O_3(SO_4)_2$	紫 → 黑	pentahalide	可溶解的結晶體；能產生複合鹽和鹼性鹽。	
Mo^{6+}	MoO_3	$MoO_3 \cdot 2H_2O$ $MoO_3 \cdot H_2O$	鹼性 酸性	$MoX_6; MoOX_4MoO_2X_2$ $R_2MoO_4 \cdot H_2O$ $R_2Mo_2O_7 \cdot H_2O$ $3R_2O \cdot 7MoO_3 \cdot H_2O$ 或 $5R_2O \cdot 12MoO_3 \cdot H_2O$ $R_2O \cdot 4MoO_3 \cdot H_2O$ 或 $R_2O \cdot 8MoO_3 \cdot H_2O$ $XR_2O \cdot YMoO_3 \cdot H_2O$	黃白	hexahalide normal molybdates dimolybdates paramolybdates metamolybdates polymolybdates	為結晶體 可溶解的結晶體	

(1) 二價鉬的複合氯化物，如 $HMo_3Cl_7 \cdot 4H_2O$ 已能製出。

(degree of hydration)。他以為通常仲,正,偏三種鹽類的分類並無根據,而他自己曾提出二種鉬酸鹽類,一為六價鹼性多鉬酸鹽(hexabasic polymolybdates),一為四價鹼性多鉬酸鹽(tetrabasic polymolybdates)。他曾提出一很複雜的六價鹼性多鉬酸鹽,如鉬酸銨(hexammonium dodecamolybdate) $(\text{HN}_4\text{O})_3 \text{MoO}(\text{O} \cdot \text{MoO}_2)_{10} \text{O} \cdot \text{MoO}(\text{ONH}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 。除此化合物外鉬還能產生各種鉬酸磷(phosphomolybdates),內中五氧化二磷同三氧化鉬的成份比率有好多種如 1:2; 1:6; 1:16; 1:18; 1:20; 其餘各種複雜鹽類亦能得自砷,銻,硫,矽,錳,碘的酸性氧化物,但此種鹽類知道得不很詳細。

一氧化鉬的存在至今未有證實,只知他的水化物 ($\text{MoO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 可用六氯化三鉬 (Mo_3Cl_6) 在氫氧化鈉或鉀溶液中加熱即能得此黑色無定形沉澱,但現在此沉澱都當他為 $\text{Mo}(\text{OH})_3$, 當受水化作用以後,此無色沉澱在空氣中氧化變成藍色。

三氧化二鉬 (molybdenum sesquioxide, Mo_2O_3) 的製法可把原子價高的氯化物用鈉汞合金 (sodium amalgam) 或鋅還原,或在真空中把三氫氧化鉬加熱。此物呈黑色,不溶解於酸中。



三氫氧化鉬 [molybdenum trihydroxide, $\text{Mo}(\text{OH})_3$] 爲一棕黑色無定形物質。他的製法有好多種，在三價鹵素化合物中加一定量的鹼質，電解鉬酸鉍鹽，或以鹼性二價鹵素化合物起加水分解作用，都能製成三氫氧化鉬，在空氣中能起氧化作用，但很難溶解在酸中。

二氧化鉬 (molybdenum dioxide)，把三氧化二鉬慢慢起氧化作用，在空氣或蒸氣中把金屬鉬加熱，把三氧化鉬或鉬酸鉍還原，都能得二氧化鉬。此物爲棕黃色，有時呈藍或紫色，爲結晶體。在鹽酸或氫氧化鉀中都不能溶解。

四氫氧化鉬 [molybdenum tetrahydroxide, $\text{Mo}(\text{OH})_4$] 爲深紅色，在四氯化鉬鉍 (ammonium molybdenum tetrachloride) 中加氨即能得其沉澱。但有人不承認有此化合物的存在。不過 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ 這一組織式的化合物，確由仲鉬酸鉍溶液中還原而得。其呈暗綠色，在真空中烘乾能變成二氧化鉬 (MoO_2)。

五氧化二鉬 (dimolybdenum pentoxide, Mo_2O_5) 爲暗紫色粉末，在二氧化碳氣中慢慢把 $\text{MoO}(\text{OH})_3$ 加熱即能得此化合物。他能溶解在鹽酸和硫酸中，但倘溫度增加則他的溶解

度就減低。

五價鉬的氫氧化合物 $\text{MoO}(\text{OH})_3$ 在 Mo^{V} 稀溶液中，加稀氨水就能產生沉澱，此沉澱在五氧化磷中烘乾則得 $\text{MoO}(\text{OH})_3$ 。其外表很像三氫氧化鐵，但他能溶解在水中產生一膠狀溶液。

三氧化鉬(molybdenum trioxide, MoO_3) 能同其他化合物產生很多重要的鉬化合物。三氧化鉬有時呈鹼性，產生六價(hexavalent halides)，或含氧酸鹽(oxy-salts)。但此種化合物卻無甚重要。大都三氧化鉬是呈酸性，能產生各種簡單同複雜的鉬酸鹽。三氧化鉬的製法可把硫化物礦在空氣中煅燒，所產生的三氧化鉬可用昇華作用把他提出，或溶解在氨水中。另一製法，直接在空氣中把鉬或其他鉬化合物加熱，或加硝酸都成。他為很細的白色粉末，加熱會變成黃色結晶體。他在空氣中即起昇華作用，成無色菱形片狀物。他的溶解度在冷水比在熱水中大，他的溶液對於石蕊紙與薑黃紙(turmeric-paper) 都有作用。

鉬酸(molybdic acid, H_2MoO_4)，當含硝酸的三氧化鉬溶液在平常溫度內蒸發即能得鉬酸，為白色結晶狀粉末。他的水化物 $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) 可由鉬酸鉍溶液中加入

硝酸使成酸性，讓此溶液自動蒸發即得。

鹼性金屬的鉬酸鹽 (molybdates of the alkali metal)，都易溶解在水中，其製法以三氧化鉬溶解在鹼性溶液中即成。其他各金屬的鉬酸鹽，則不會溶解在鹼性溶液中。他的正鹽 (normal salt, R_2MoO_4) 不甚穩固，很易變成多鉬酸鹽或同別種酸性氧化物凝結 (condense)。

最主要的鉬酸鹽為鉬酸銨鹽。把含二氧化鉬的氨水溶液蒸發即能得此鹽，他的組織式為 $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4 H_2 O$ 。亦有人以別法試驗得另一種組織式 $(NH_4)_3 H_3 Mo_3 O_{12} \cdot (NH_4)_2 H_4 Mo_3 O_{12}$ ， $(NH_4)_{10} Mo_{12} O_{41}$ 。

介成氧化物 (intermediate oxide) 的製法可把鉬酸或鉬酸鹽溶液用下列各還原劑還原如二氧化硫，硫化氫，氯化亞錫，碘化氫胛 (hydrazin, $H_2 N-NH_2$) 或鉬，鋅，鋁，鐵，鉛，銅等。還原作用結果得藍色溶液，通常叫他為藍色鉬 (molybdenum blue)。倘加含二氧化鉬的稀冷鹽酸溶液至鉬酸銨溶液中，亦能產生此藍色溶液，故有人以為此藍色化合物即鉬酸鉬。曾有很多公式來代表這化合物的成份如 $MoO_2 \cdot 2 MoO_3$ 亦可當他為鉬酸鉬 $Mo (MoO_4)_2$ ， $Mo_2 O_5$ 即 $MoO_2 MoO_3$ ； $Mo_5 O_{14}$ 即 $MoO_2 \cdot 4 MoO_3$ ； $Mo_7 O_{20}$ 即是 $MoO_2 \cdot 6 MoO_3$ 。

磷鉬酸銨 (ammonium phosphomolybdate) 的製法可在鉬酸鹽溶液中,先加氨水再加少量硝酸內含正磷酸,即能得黃色粉末沉澱。他不易溶解於水和鹽酸中。倘磷酸過多,則阻止沉澱出來。倘有鹽酸或他的鹽類和許多有機酸(除醋酸),亦妨害這作用,所得沉澱在攝氏百三十度時烘乾。此化合物有一很固定的成份。他的組織式為 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$ 內中五氧化二磷與三氧化鉬的比率為 1:24。

磷鉬酸(phosphomolybdic acid, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$) 的製法可拿他的銨鹽加少量王水蒸發,即得針狀結晶。易溶解在水中。使化合物可用於沉澱銨,鉀,銣(rubidium),銻(caesium),和鉈(thallium)。沉澱作用在濃酸溶液中產生。在這情況下鈉鹽,鋰鹽及重金屬都不會沉澱出來。

過鉬酸 (permolybdic or ozomolybdic acid, $\text{H}_2\text{MoO}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 為橘紅色沉澱。當三氧化鉬同過氧化氫(H_2O_2) 在蒸氣鍋上加熱蒸發即得。過鉬酸鹽的普通組織式為 $\text{M}'_2\text{O} \cdot 2 \text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 。以鹼性鉬酸鹽溶解在過氧化氫中,即能得此化合物。不過此化合物不很穩固,加熱即分解產生氧氣。

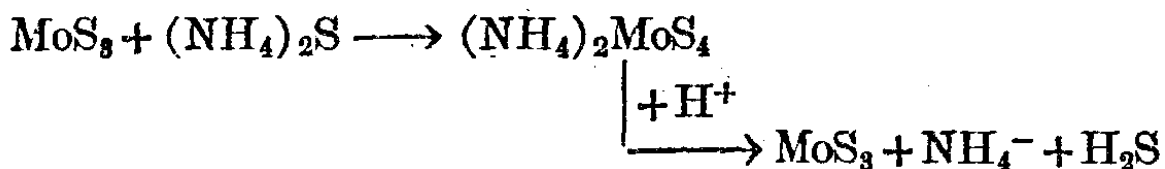
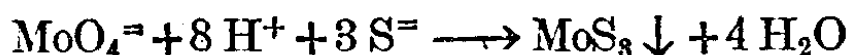
第八章 鉬的預審試驗法

(一) 熔珠試驗，在氧化箴中加熱得黃色，俟冷後則變黃綠色。在還原箴中加熱呈棕色，俟冷後則變綠色。

(二) 箴色試驗，淡黃綠色。

(三) 取一滴含鉬的溶液放於鉑片或玻璃上加濃硫酸蒸發乾，當凝結時即生深青色鉬酸鉬 (molybdenum molybdate)。其組織式為 $\text{Mo}_3\text{O}_8 = 2 \text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_2$ 。

(四) 鉬在酸性溶液中通硫化氫，溫度在七十至九十度間。則先生青色膠狀溶液，次生棕色硫化鉬沉澱，不溶解在濃酸中。能溶於 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 得 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ ，再加酸則產生三硫化物。

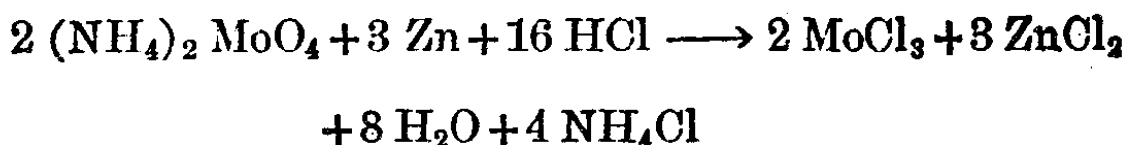


(五) 在含鉬酸鉍的硝酸溶液中加數滴磷酸鈉，則溶液變成黃色，倘再加熱就產生黃色磷鉬酸鉍沉澱。

(六) 鉬酸鉍加 KCNS 無顏色上的變化。但倘把此混合物

用鋅還原則能產生深紅色。倘再加過氧化氫則紅色立刻消滅。

(七)鉬酸鹽在酸性溶液中用鋅還原先得青色，次呈綠色，最後變成棕色。其中青色色彩係由鉬酸鉬所致。棕色色彩則由三價性鉬化合物所致。



(八)黃酸 (xanthic acid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{O} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{S} \end{matrix}$) 試驗：此

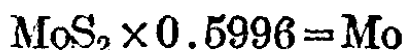
法可用於試驗極少量的鉬 (5×10^{-6} gMo)，此試液的製法，可在含氫氧化鉀的無水酒精溶液中通二硫化碳氣，使成飽和狀態，然後加百分之三十的酒精，直至溶液現混狀為止。試驗方法，把所要測驗的試液，蒸發至一小量容積，然後慢慢加黃酸，則在二種液體中間會產生出一層紅色，即證明此試液含鉬。鉻酸鹽 (chromate salt) 對於此作用有阻礙，但別種化合物則無妨害。

第九章 鉬的分析法

通常在工業上用於提取金屬鉬做特別鋼和合金鋼的鉬鑛有二種，一為輝鉬鑛 (molybdenite, MoS_2)，一為鉬鉛鑛 (wulfenite, PbMoO_4)。他的定量分析法，用重量分析 (gravimetric method) 或容量分析 (volumetric method)，都能得很真確的結果，而容量的分析尤為大多數人所採用。他的作用是把六價鉬先還原到三價鉬再用標準高錳酸鉀溶液氧化。在重量分析法中的作用，是把鉬先變成硫化鉬，再變成氧化鉬，或把他變成鉬酸鉛。鉬倘在稀酸溶液中通硫化氫則能同很多對鉬有妨害的元素分離，或同過氧化鈉一起熔化產生鉬酸鈉，再溶解在清水中，則能同鐵，鈦等分離。

甲、輝鉬鑛中鉬的定量分析法：秤五克重磨細的輝鉬鑛粉末，在燒瓶中加 50 cc 濃硝酸一起燒沸，直至瓶中容積減低至 10 cc，然後加氨水，略加熱使三氧化鉬完全溶解，所得溶液加 50 cc 強硫化銨溶液，通硫化氫氣，直至溶液變成深紅色。把所得溶液容積增加至 1,000 cc，倘此溶液中有少量不溶解物可濾去，在濾液中加稀硫酸即得硫化鉬和硫的沉澱，

過濾後沉澱用熱水洗濯，烘乾後。在 Rose 坩堝中慢慢燃燒，最後通氫氣用強熱燃燒。



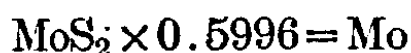
註：所用鉬礦最好較純粹而含別種硫化物越少越好，尤其硫化銅。

乙、(1)鉬鉛礦中鉬的定量分析法：稱 0.5 克磨細的鉬鉛礦粉末，同 25 cc 比重 1.25 的硫酸（內含少量硝酸）在蒸氣鍋上加熱二十四小時，然後加水沖淡，過濾後，所得硫酸鉛白色沉澱用稀硫酸溶液洗濯，把所得濾液加氨及硫化銨，再通硫化氫氣體，所得硫化鉬沉澱可照(甲)法中一樣分析。

(2)以磨細的鑛石粉末 0.5 克同硝酸一起加熱，約半小時，加水沖淡，另加數 cc 硫酸，把此混合溶液先在蒸氣鍋上蒸發，最後放在沙盆上蒸發，直則硫酸蒸煙出來後，再加水沖淡，內中之沉澱過濾後用稀硫酸溶液洗濯，所得濾液加水把容積增加至 500—600 cc，加過量的氨和 25 cc 黃色硫化銨。然後過濾，濾液加熱，加稀鹽酸使溶液剛成酸性，再加熱使經過一刻鐘的沸騰，則內中大部份沉澱都沉下，而母液則變成無色液體。倘液體呈藍或棕色，表示內含鉬，須用硫化氫把他沉澱出來。所得沉澱過濾後用熱水洗濯，烘乾後先把濾紙燒去，然後把沉澱放入燒，內中的硫先燒去，再慢慢加高溫度，直

至沉澱變成黃色鉬酸結晶。

(8) 此法能應用分析輝鉬鑛與鉬鉛鑛，秤 0.5 克鑛石粉末，在攝氏一百度時烘乾，同六倍重的碳酸鈉和硫混合放入磁質坩堝中加熱熔化。所得熔質加水溶解，過濾後，濾液加鹽酸使成酸性。加熱後得硫化鉬沉澱，內含硫。過濾後所得沉澱放在通氫氣的 Rose 坩堝中加強熱燃燒，則得黑色二硫化鉬。



丙、鉬鋼的定量分析法：溶解二克鉬鋼在硫酸溶液(100 cc H₂O + 50 cc 1 : 1 H₂SO₄) 中，加熱至完全溶解為止，然後加一克過硫酸銨 (ammonium persulfate) 再加熱使完全溶解。俟冷後加氨使差不多呈中和性，再加熱到沸點，通硫化氫約十數分鐘。所得硫化鉬，砷，銅沉澱過濾，再用含硫化氫約 2% 的硫酸溶液洗濯，而濾液中仍可能含有少量鉬，故須再通硫化氫放在壓力瓶中靜止數小時讓他沉澱出來。

(一)重量分析 (gravimetric method)：把上面所得硫化物沉澱用水洗入 400 cc 的燒杯中，而留在濾紙上的沉澱可用 20 cc 熱鹽酸 (1:1) 和溴水洗下。把所得的溶液沖淡到 100 cc 加 20 cc 鹽酸和三克氯酸鈉，加熱直至硫化鉬完全溶解。過濾後，濾液加 20% 的氫氧化鈉溶液直至成鹼性，加熱後得

氫氧化鐵沉澱。過濾後濾液容積約為 200 cc，加鹽酸(1:4)使成酸性，再多加 5 cc，另加 50 cc 50 % 的醋酸銨溶液，加熱至沸點，然後慢慢加醋酸鉛溶液（溶解 10 克醋酸鉛於 10 cc 濃醋酸和 990 cc 水的混合溶液中）直至再加此溶液無模糊的東西增加為止，再多加 5 cc，把此溶液沸騰十分鐘，讓沉澱自動沉下，過濾，沉澱用熱水洗十五次，然後烘乾放入坩堝中灼燒，俟冷後秤之。所得鉬酸鉛的重量乘 0.2614 即為鉬的重量。

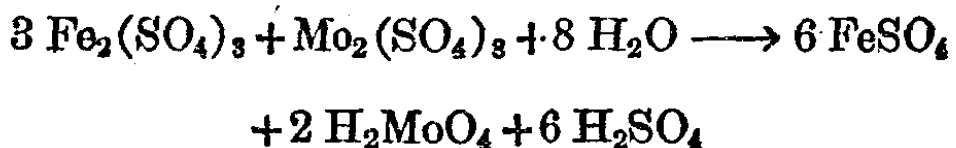
(二)容量分析(volumetric method):把上面所得硫化鉬沉澱用 50 cc 含溴硝酸(1:1)溶液洗入 200 cc 的燒杯中，把濾紙同少量未洗去的硫化鉬沉澱一同燃燒，把燒存的灰亦放燒杯中，加 5 克氯酸鈉和 25 cc 硫酸(1:1)加熱，直至三氧化硫的蒸煙出來為止。俟冷後加 5 cc 硝酸再蒸發至三氧化硫的蒸煙產生，冷後加 100 cc 水，加熱至沸點，然後加二克純粹粒狀金屬鋅。加熱至鋅差不多完全溶解，此步工作目的是還原內中的鉬和把銅沉澱出來，同時消滅內中的砷。所得沉澱可用白棉濾去。另預備一 Jones 還原器，其製造方法見後，在瓶中放硫磷酸鐵 (ferric sulfate phosphate) 溶液 [100 gFe₂(SO₄)₃ + 150 cc H₃PO₄ (1.75 8 p·8 r.) + 20cc 1:1 H₂SO₄

+ 830 cc H₂O] 約每 0.01 克鉬需 2 cc 硫磷酸鐵溶液。另還加水使足夠把還原器的管口底遮住。還原器在未用前須充滿 2% 的硫酸溶液。現把上面含鉬的硫酸溶液再加二克鋅，加熱約五分鐘，然後把他倒入還原器中，最後再加 200 cc 2% 硫酸溶液入還原器中。在作用時不能使還原器中有空，否則空氣會吸入。被還原的溶液 [Mo₂(SO₄)₃] 爲綠色，遇瓶中的硫磷酸鐵則變紅色。即用標準高錳酸鉀溶液滴定至溶液變成淡粉紅色爲止。倘所用高錳酸鉀爲 $\frac{1}{10}$ N 則每 1 cc 可滴定 0.0032 克鉬。

註：在溶解硫化鉬時所存下的渣滓可能含少量鉬在內，可用下法試驗：把濾紙和渣滓用 20 cc 硝酸，10 cc 硫酸，和五克氯酸鈉，加熱直至溶液變成很清，再沸騰至三氧化硫蒸煙出來爲止，俟冷後再加 20 cc 鹽酸(1:5)和 10 cc 硫酸(1:1)，5cc KCNS (5%) 及 10 cc SnCl₂(25%) 溶液，倘有鉬存在，則溶液成紅色。其紅色的深淺要看鉬的成份多寡而定。

在容量分析中所用的鋅常含鐵質，而滴定時亦算爲鉬，故須做一空白的試驗 (blank test) 改正。高錳酸鉀須同鐵及含已知鉬成份的試樣，都有一比較的標準判定 (standardized)。

此法所用硫磷酸鐵是防預試液被空氣氧化，因爲這硫磷酸鐵把鉬氧化產生二價鐵 (ferrous iron)，此二價鐵則比較不易被空氣氧化。此法的作用可由下式說明：



所得二價硫酸鐵用標準高錳酸鉀滴定。

Jones 還原器 其長管的內直徑為 $\frac{5}{8}$ 吋，管底縮小，管口上 *B* 爲一漏斗，管底層 *G* 爲毛玻璃 (glass wool)，在其上面的 *H* 爲白沙，此沙須用鹽酸洗過至無鐵素存在，再上面 *A* 卽爲金屬鋅，此金屬鋅預先用硫酸 (3 cc H_2SO_4 , 10 cc H_2O) 澆濕，再加數滴汞在一起拌和，再用水洗濯直至內中不含酸爲止，然後加入管中。

丁、鉬鐵合金的定量分析法：溶解 0.5 克細粒試樣在 10 cc 硝酸 (1:3)，10 cc 硫酸 (1:1) 及幾滴氟酸混合溶液中。蒸發至三氧化硫蒸煙出來，俟冷後加 50 c.c. 水加熱。冷後加氨至近中和，再加熱近沸點，慢慢加入 75 cc 熱的氫氧化銨溶液，加紙漿 (pulp) 拌攪後過濾。沉澱乃洗入燒杯中加少量硫酸溶解，加氨水使近中和。加 75 cc 氫氧化銨 (75%)，加熱。所得濾液和第一次濾液合併於 500 cc 燒杯中加三克酒石酸 (tartaric acid, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)，通硫化氫，則溶液變成深紅色，由於硫鉬酸鹽 (thiomolybdate) 的產生。倘有少量硫化物產生，過濾，用硫化氫水溶液洗濯，所得濾液加硫酸 (1:1) 直至溶液

呈酸性，到此點溶液中的紅色會消失，俟硫化鉬沉澱出來過濾用硫化氫水溶液洗濯（此水須含少量硫酸），濾液中仍可能有鉬，可加 15 cc 硝酸和 5 cc 硫酸蒸發至三氧化硫蒸煙產生，再加 10 cc 硝酸蒸發至三氧化硫蒸煙出來。俟冷後溶解在 50 cc 水中加二克酒石酸和氨水，直至溶液呈鹼性。再多加 10 cc 氨水加熱後通硫化氫。倘有沉澱出來同前一樣把他濾去，所得濾液加硫酸 (1:1) 使呈酸性，則第一次未沉澱出來的硫化鉬，這次沉澱出來，把他同第一次合併。以後則可照 (丙) 中的重量或容量分析法分析內中的鉬成分。

註：內中所用酒石酸是阻止鈦，鎢變成硫化物同鉬一起沉澱出來。

第三篇 鎳

第一章 鎳的歷史

發現鎳元素(nickel)的是克隆斯塔特·阿克塞爾·夫利德利赫(Axel Friedrich Cronstedt)氏,一七二二年生於瑞典瑟德曼蘭特城(Södermanland)。

鎳的歷史和鈷的歷史有許多相似的地方,如鎳的合金在中國的古代稱做白銅(paktong = packfong),其時代遠在歐洲人應用白銅之前,在德國有一種質重色紅的鑛石,表面帶着青色斑點,在玻璃製造上用牠染成綠色。當時採鑛的工人,都稱牠為“尼客爾銅”(Kupfernickel)。“尼客爾”(nickel)的意義和鈷的歷史中說的“古巴特”(cobalt)相同,是指一個騙人的小鬼,因此“尼客爾銅”這個名詞,可以就意譯作“假銅”(false copper)。

“尼客爾銅”溶解在酸中,成爲一種綠色的溶液,和普通的銅質溶在酸中所成的溶液相同,但據克隆斯塔特氏在一七五一年研究的結果,證明“尼客爾銅”的鑛石的酸溶液,其性質和

普通銅的酸溶液完全不同。在他的許多次的試驗中，有一次他把一個鐵片投進“尼客爾銅”的酸性溶液裏，在他意料中，他認為銅質不久就會沉積在鐵片的上面，孰料事與願違，等了很久，還沒看見銅的痕跡，遂使他驚訝不已。但在今日毫無足奇，因為“尼客爾銅”裏不含銅質，為學者都知道的事實。這種當時稱做“尼客爾銅”的鑛石，現在名為紅鎳鑛石(niccolite, Ni As)。受過風雨浸蝕的“尼客爾銅”鑛石，他的表面常有綠色結晶生出。克隆斯塔特氏將這種綠色結晶置木炭上煨燒，則還原成一種白色金屬。經過他仔細的研究，發現他的物理及化學性質和磁性等等，完全和已知的任何金屬不同，因此他決定這是一種新金屬，定名為 nickel。

第二章 鎳的存在

在自然界中鎳的分佈很廣，其分佈最多的地方爲(一)翁泰利和 (Ontario) 和蘇特柏雷 (Sudbury)。大都爲磁黃鐵礦 (pyrrhotite)。(二)新加利唐尼亞 (New Caledonia) 大都爲矽酸鎳鎂礦石 (garnierite)。在一九一六年時，在翁泰利和所出產的鎳礦佔全世界80%，此種鎳礦在潘雪爾凡尼亞 (Pennsylvania)，塔斯馬尼亞 (Tasmania)，瑞典 (Sweden)，意大利 (Italy)，南非洲 (South Africa) 等地亦有生產。在蘇特柏雷的礦，內中約含2或3%鎳，1%銅和40%鐵，在新加利唐尼亞的鎳礦含約5%鎳和5.5%鈷。

主要的鎳礦列表分述如下：

礦	名	化學組式	含鎳成份	礦石的別	比	重	混雜物	分解礦石的藥劑	
								或溶劑	熔劑
磁黃鐵礦	(pyrrhotite)	$Fe_n S_{n+1}$	0—6.0	灰黑，含金屬光彩。	4.6		Cu, Mg, Al, Si.	HNO ₃ HCl	
鎳	(pentandite)	$2 Fe S \cdot NiS$	22	棕色	5		Co, S, Sb, Ag, Cu, Ba, Si.	HNO ₃	
矽酸鎳鎂	(garnierite)	$H_2(NiMg)SiO_4 \cdot nH_2O$	2—35	青白色	2.3—2.8		Cr, Fe, Co, Al.	HCl	Na ₂ CO ₃
硫化鎳	(millerite)	NiS	64.7	青黑色，含金屬光彩。	5.6		Co, Ag, Fe, Cu, Mg, Al, F, Mn, S.	HNO ₃	
輝	(niccolite)	NiAs	43.9	棕黑色，含有金屬光彩。	7.6		Fe, Co, S, Sb, Ag, Cu, Si.	王水	
砷	(chloanthite)	(Ni Co) As ₂	無定	灰黑色，含金屬光彩。	5.7—6.8		Co, Ag, Cu, Zn, Pb, Fe, Bi.	HNO ₃	
砷	(annabergite)	$Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	29.3	青白色	3.0		Fe, Co, S, Sb, Ag, Cu, Mg.	HNO ₃ HCl	

第三章 鎳的提取法及冶金法

鎳礦中所存的混雜物很複雜，故其提取的方法要看各種不同的鎳礦而定。有些礦中含其他各種貴金屬，如金，銀，鉑，鈷等。亦可把他們提出作為副產品。通常從硫化物礦中提取鎳的方法，總括可分下列四個步驟：

一、把礦石在爐中煨燒(roasting)。

二、把煨燒後的礦石(roasted ore)再鎔鍊(melting)成半冶金屬(regulus)或曇金(matte)。

三、增濃(enriching)所得的曇金。

四、再把他製成粗金屬(crude metal)。

(一)硫化礦石煨燒，以除去內中一部份的硫素。通常是把礦石磨細後放在特製十五呎高的木牀上煨燒。此法較在反射爐中煨燒經濟，不過倘要利用內中所產生的硫素來做硫酸，那就得在反射爐中煨燒，燒時須小心不使礦石完全氧化。使礦中仍含一部份硫素，使同鎳，銅及少量鐵成硫化物的混合物。

(二)半冶金屬的鎔鍊，把煨燒後的礦石用相當重量的焦煤和矽質熔劑混和，放在鼓風爐中熔化。則得鐵，銅，鎳的硫化

物混合物即曇金。在鎢鍊時鑛石中的鐵，大部變成矽酸鐵，而三氧化鐵則被爐中作用時所產生的硫素還原成二氧化鐵，同爐中的矽混合成熔渣 (slag)。



倘內中含一氧化鎳 (nickel monoxide) 能同內中相當量的硫化亞鐵起作用產生硫化鎳和二氧化鐵而成熔渣。下表為爐中所產生的熔渣內中所含的成份：

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO
(甲)	38.56	7.61	35.64	13.55	4.79 %
(乙)	38.0	10.0	43.0	4.5	2.5 %

在所得曇金中須含適量鐵，以防鎳進入熔渣中去。下表為初鎢鍊成的曇金內中所含的成份：

	Cu	Ni	Co	Fe	S
(甲)	22.5	20.5	—	30.0	— %
(乙)	13.2	17.8	0.45	42.0	21.4 %

在曇金中的硫素同銀，銅，鎳，鐵成一硫化物。倘內中硫素的存在不足夠使鎳和鐵成硫化物，則此金屬會溶解在硫化物的熔質中。倘內中有矽酸鎳產生，則為硫化鐵分解，產生矽酸鐵。故硫化鐵的存在可阻止鎳到熔渣中去。倘爐中熔質的黏性

(viscosity) 太大，則一部份曇金，可能被熔渣所鋼入。過份的熔燒亦會使鎳到熔渣中去。其補救方法，可加入少許鑛石。內中的矽酸銅與矽酸鎳有相同的性質，不過矽酸銅不易同硫化鐵作用，故當其初產生時即進入熔渣中去。倘有銻鹽或砷鹽存在，能在爐中被還原而蒸發。

(三) 曇金的增濃，因所得曇金中含鎳太少故在精鍊以前須把曇金增濃以提高內中鎳的成份。

把鍊得的曇金先放入反射爐中煨燒。然後配合適當熔劑，如石英，玻璃，或熔渣再在反射爐中鎔鍊，這樣能除去曇金中的大部份鐵。

鎔鍊已煨燒後的鑛石時的化學作用：

三氧化鐵為未分解的硫化鐵所還原成二氧化鐵而成熔渣，餘下一部份的硫化鐵，則同氧化鎳和銅作用成二氧化鐵亦成熔渣。此種氧化物最後又變成硫化物，內中的氧化銅和未分解的硫化銅作用產生金屬銅和二氧化硫，此銅重又和硫化鐵作用產生硫化銅，而鐵則大部成二氧化鐵進入熔渣中，而氧化鎳同硫化鎳則無作用。

(四) 由曇金製金屬鎳，鎳銅的分離法，此法根據倘硫化銅和一鹼性硫化物(alkali sulfide) 化合能產生一可溶性複合

硫化物(fusible double sulfide),而硫化鎳則不能。其法以鎳,銅的化合物與硫酸鈉和炭混和在熔爐中加熱,則硫酸鈉先和炭作用成鹼性硫化鈉,再同鎳,銅的化合物起作用。把鎳和銅分成二層,銅在上層而鎳在底層。從熔爐中分離後,把底層的熔質再同硫酸鈉及炭混和起作用,使銅與鎳完全分離,所得硫化鎳中乃含鐵,可放在爐中熔燒使成矽酸亞鐵成熔渣。此次所得硫化鎳再同少量硝石一起熔煅使其氧化作用完全。再加少量氯化鈉使內中或有未除去之銅成氯化銅。由此所得之氧化鎳纔可用於還原成金屬鎳。這氧化鎳的成份經分析結果如下:

	(NiCo)O	CuO	Fe ₂ O ₃	As	S	SiO ₂
(甲)	97.50	0.4	1.5	0.3	0.03	0.3 %
(乙)	98.74	0.3	0.7	0.04	0.02	0.2 %

另一分離法 (mond process) 根據鎳同鐵能產生一揮發性的碳醯基(carbonyl) 而銅則不能。其法以已熔煅之曇金打碎後,再放入爐中煅燒。盡量使內中所含之硫素都燒去。煅燒後之曇金,取出打碎,磨細後加稀硫酸,所得溶液蒸發至乾,則所成之硫酸鹽分解成氧化物。洗濯後烘乾,內含銅,鎳,鐵,氧化物。把此混合氧化物放入一還原器中,在三百度以下的溫度通水煤氣(water gas),則氧化鎳和氧化銅被還原,而氧化鐵無

變化，再通一氧化碳氣把鎳變成鎳碳酰基 (nickel carbonyl) 氣體。經過一層過濾而到存氣室，即分解器 (decomposer)。在二百度時此氣體即分解。

分解器形似一高塔，內藏鎳丸 (nickel shoot)，由分解作用所產生的鎳即附着在此鎳丸上。此鎳丸可隨時從分解器底層取出。由上面亦可以隨時加入新的鎳丸，把取出的鎳丸鎚打，則附着在鎳丸上的鎳都落下。由此法所得的金屬鎳，所含成份為：

	Ni	Fe	S	C	不溶解物
(一)	99.82	0.1	0.0068	0.07	— %
(二)	99.43	0.43	0.0099	0.087	0.026 %

從砷鑛石中提取鎳：

把鑛石熔煉以除去內中一部份砷 (arsenic)，而大部份鐵則氧化而成熔渣。砷化鎳則在半冶金屬 (crude speiss) 中，此半冶金屬再熔煉以增加內中所含的鎳。熔煉後的熔質，同炭混合加強熱灼燒，把砷酸鹽還原成砷化物。三價砷的除去，可用硝石 (nitre) 蘇打，同砷化鎳一同加熱則得氧化鎳，三價砷則變成可溶性砷酸鹽，可用水溶解除去。另一法，可把他與氯化鈉熔燒成揮發性氯化物。而存下的氯化鎳則可照通常方法還

原成金屬鎳。

從矽酸鎳鎂鑛石(garnierite)中提取鎳。

此鑛石中所含成份爲：

NiO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	H ₂ O
9—17%	41—46	5—14	1—7	6—9	6—16%

把鑛石同亞硫酸鈣或石膏或硫化鐵在熔爐中加熱，再加適當熔劑使產生熔渣。所產生的半冶金屬 (regulus) 約含百分之五十氧化鎳，所得半冶金屬再經過一次熔煉後，即把他煅燒成氧化物。在這鑛石中不含銅，故可直接把氧化鎳還原成金屬鎳。

濕式法(wet process)提取鎳鑛中的鎳。

(一)以硫酸溶解鑛石，溶液蒸發至乾，然後加水溶解，加硝石氧化內中的鐵，再加碳酸鈣把他沉澱出來，過濾後，濾液中的鎳素可加硫化鈉沉澱出來。

(二)矽酸鎳鎂鑛石亦可加硫酸溶解，所得溶液加硫酸銨溶液，所加份量相當於鑛石中所含的鎳的份量，加後即得硫酸鎳銨(ammonium nickel sulfate)，再加碳酸鈉使成碳酸鎳沉澱，倘不用硫酸銨則可用鹼性草酸鹽(alkali oxalate)，亦能得草酸鎳，再同碳酸鈉溶液沸騰，產生碳酸鎳沉澱。

(三)以鑛石同濃草酸 (oxalic acid) 共熱,則鎳不溶解成渣滓,過濾後,可直接把他還原成金屬鎳。

鎳的電解提取法:

(一)先把鑛石加熱熔燒,然後把熔質溶解在含二氯化銅的氯化鈣溶液中,則銅和鎳溶解成氯化銅和氯化鎳,內中銀和鐵可用化學作用除去,結果溶液中只含氯化鈣,銅,鎳,此溶液電解後銅沉澱出來,溶液再以鎳片為陰極,石墨為陽極,通電後則產生金屬鎳。

(二)在含鎳,鈷,鐵,鋅的弱酸性或中和性溶液中加檸檬酸 (citric acid),醋酸,以 H_2S 在鹼性溶液中產生氫氧化物沉澱。當電解時溶液加氫氧化鈉,使呈鹼性,通電後則鐵,鈷,鋅都在陰極上產生,而鎳則留在溶液中,再把溶液加碳酸鈉,使內中多餘的鹼質成碳酸物,然後通電則得金屬鎳。

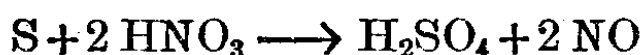
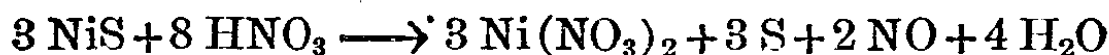
第四章 鎳的性質

甲、鎳的物理性：鎳為銀白色的金屬，在常溫時有磁性，但在高溫時和鐵相同會失去磁性。金屬鎳能被壓成薄片，或拉成細絲。但倘金屬鎳內含有碳，錳，砷，硫等，則他的展薄性 (malleability) 和柔韌性 (ductility)，都會減低。在白熱時他能同各種合金鍛合。平常溫度下，不受空氣的影響而失去他的金屬光彩。但在赤熱時則在外表產生一層綠色氧化物。他的物理性列表如下：

比重 (specific gravity)	8.35
硬度 (hardness)	3.50 (Moh's 表)
比熱 (specific heat)	0.109
導電率 (electrical conductivity)	12.9
熔點 (melting point)	1452°C.
彈性率 (elastic modulus)	22790 kg./sq.mm.
導熱率 (thermal conductivity)	0.168 cal./cm./sec./deg.
熔解熱 (heat of fusion)	53.1 cal./gm. (1451°)
汽化熱 (heat of vaporization)	89.440 cal./gm.-atom (1000°)
氧化熱 (heat of oxidation)	57.9 cal. (Ni, $\frac{1}{2}$ O ₂)
振動頻率 (vibration frequency)	8.07×10^{12}
電阻 (electrical resistance)	$R = 0.00000858$ ohm/cm, cube (30°)

乙、化學性：

(一) 硫化鎳，在含鎳鹽的中和性溶液中產生黑色硫化鎳沉澱。不溶解在醋酸及稀鹽酸中而能溶解在濃硝酸和王水中，

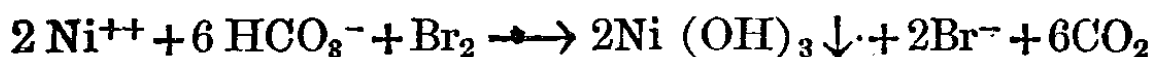


一部份硫素受硝酸的氧化作用而變成硫酸。

(二) 苛性鈉溶液，遇鎳生綠色 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉澱，不溶解在過量苛性鈉溶液中，而能溶解在酸中。受氧化劑 (HClO , Br ,) 的作用變成黑色 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 。

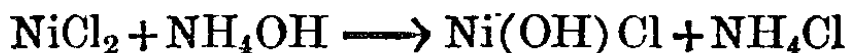


以重碳酸鉀及溴水及含鎳鹽溶液一起加熱起氧化作用，

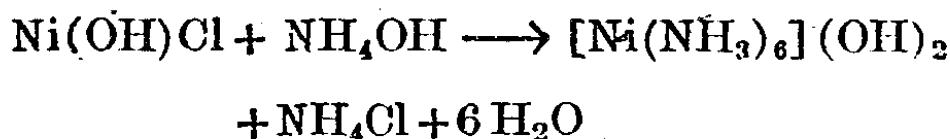


當鈷鹽受同樣處理時，則得可溶解呈深綠色的錯碳酸鈷 (cobaltic carbonate)。當黑色三氫氧化鎳沉澱都沉至底後，即可從母液中很明顯的看出此種色彩，故這一反應可用於分別鎳與鈷的不同。

(三) 氨遇鎳生綠色沉澱為一種鹼性鹽，能溶解在過量沉澱劑及銨鹽溶液中，呈青色，又能溶解在酸中。



在氨水中則變成錯鹽溶液



(四) 碳酸鈉遇鎳生淡綠色 NiCO_3 沉澱能溶解在酸中。

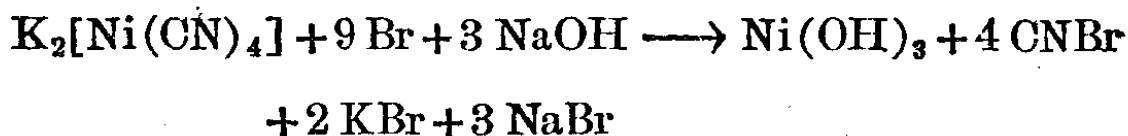
(五) 氰化鉀遇鎳生淡綠色沉澱，能溶解在過量氰化鉀溶液中，呈黃色。此溶液倘加溴水及氫氧化鈉則生黑色氫氧化鎳沉澱。



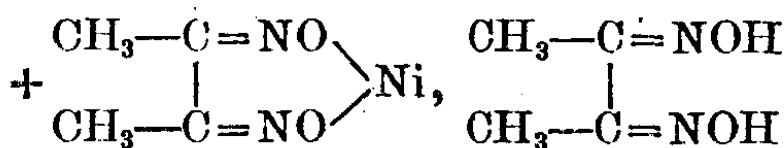
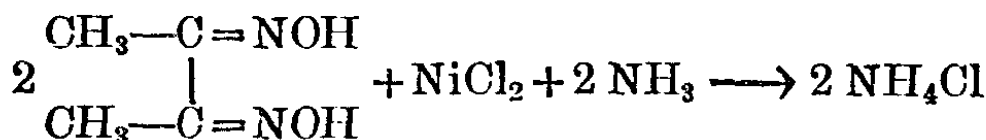
遇過量氰化鉀又生錯鹽化合物，



以溴水及苛性鈉溶液加入，生黑色沉澱，



(六) Tschugaeff 氏試劑，在醋酸性或弱氨性溶液中如有巨量 Ni^{++} 存在，在冷卻時或僅有微量 Ni^{++} 的存在，在沸點時，能生一容量極大的紅色沉澱，浮在液面。



當有巨量鈷存在時要檢測 Ni^{++} , 須先以濃 NH_3 加入溶液中至液體呈澄清狀為止, 然後加 H_2O_2 則鎳化爲 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ 而鈷化爲 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$, 加熱消滅 H_2O_2 然後加此項試劑。倘有鎳存在則生紅色沉澱。

(七) 在含有多量的醋酸鈉的鎳溶液或加 NH_3 使呈鹼性, 則硫化氫可把鎳完全沉澱出來。



第五章 鎳的功用

鎳的最大用途爲製造合金，美國所用的鎳幣 (nickel coinage) 含銅 75%，鎳 25%，加拿大所用的錢幣有用純鎳製造的。日耳曼銀 (German silver)，亦含鎳約爲 25%。鎳鋼 (nickel steel) 普通約含鎳 3.5%。他的用途很多，如機械，自動車及火車頭的構造。常度合金 (invar) 含鎳 36% 受熱不會膨脹。強韌合金 (monel metal) 是由鎳銅鑛還原而得。而所含鎳銅二金屬的比與此鑛石所含的相同，約爲三比一，其韌力很強，而且不會腐蝕，所以應用很廣。近代來福槍彈即用銅和鎳的合金造成。鎳有用於電鍍其他金屬，如鐵或黃銅可使在空氣中損失光澤。鎳與鐵鍛合後能被軋成薄片製造各種庖廚用具。在實驗室內常用坩堝熔化鹼質，因鎳不受熔融的鹼所侵蝕。

第六章 鎳的化合物

鎳的氧化物主要的有二種，一氧化鎳及三氧化二鎳。一氧化鎳的製法可把二氫氧化鎳，碳酸鎳或硝酸鎳，加強熱即得。他為綠色粉末，加熱即變成黃色，在氫氣中很易還原成金屬鎳。

當鎳鹽同鹼性氫氧化物作用時即產生綠色沉澱，三氧化鎳為黑色粉末，其製法可把硝酸鎳或碳酸鎳慢慢加熱，則分解得三氧化二鎳。

過氧化鎳 (NiO_2) 的製法很簡單，過氧化氫加鎳鹽即得。

鎳碳醯基[nickel carbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$] 當一氧化碳在四十五度通過還原的金屬鎳時，即起燃燒作用產生揮發性鎳碳醯基。為一無色液體，在四十三度時即沸騰。在零度以下二十五度即成固體，其比重在十七度時為 1.3185。

砷化鎳 (nickel arsenide, NiAs) 在砷鑛石中含此化合物。磷化鎳 (Ni_2P) 為灰色針狀物。以磷同鎳在電爐中加熱即得。

矽化鎳 (nickel silicide, Ni_2Si) 的製法，以過量的鎳在

電爐中同砂一起加熱，然後加硝酸把過存的鎳溶解。此矽化鎳為粉末，比重為7.2，能溶解在王水及氟酸中。

溴化鎳 (nickel bromide, NiBr_2) 當金屬鎳在溴蒸氣中加熱即產生溴化鎳，此化合物很易吸收水份成含水溴化鎳 ($\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。

碳酸鎳 (NiCO_3) 以氯化鎳溶液同碳酸鈣加熱至一百五十度時，即產生灰綠色碳酸鎳。

氯化鎳 (NiCl_2)，以金屬鎳粉末在氯氣中加熱即得氯化鎳。能溶解在水中產生熱。同時成綠色氯化鎳 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 結晶出來。無水氯化鎳能吸收氨產生一白色化合物 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ，易溶解在水中。

氰化鎳 [nickel cyanide, $\text{Ni}(\text{CN})_2$]，當氰化鉀加入鎳鹽溶液中即能產生綠色氰化鎳沉澱，能溶解在過量的氰化鉀而得 K_2NiCy_4 結晶，很易被酸分解。

碘化鎳 (NiI_2) 為黑色片狀，其水化物 $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 為青藍色。很易吸水的結晶體。

硝酸鎳 [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 為綠色化合物，能溶解在酒精及水中。

硫酸鎳 (NiSO_4)，氫氧化鎳或碳酸鎳加稀硫酸即能產生此

化合物。在通常溫度中，此化合物成綠色結晶 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

含水硫酸鎳在一百度時失去水份，成 $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。到二百八十度則得黃色無水硫酸鎳。此化合物能吸收氨成紫灰色粉末狀 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ 。

硫化鎳 (NiS)，鎳鹽加硫化銨即得黑色硫化鎳沉澱。

第七章 鎳的預審試驗法

(一) 熔珠試驗在氧化鎢中呈紅色。

(二) 當鎳鹽溶液遇氰化鉀則能產生綠色氰化鎳 $[\text{Ni}(\text{CN})_2]$ 沉澱，此沉澱能溶解在過量的氰化鉀溶液中。

(三) 在含鎳的鹼性溶液中加丁二脞(dimethylglyoxime)試劑則能產生粗大紅色沉澱。倘溶液中含鐵則須在酸性溶液中先加酒石酸(tartaric acid)，然後再加氫氧化銨使溶液呈弱鹼性，這樣鐵不會在鹼性溶液中沉澱出來。

(四) 在含鎳的氨溶液中加過量 α -benzildioxime，亦能得紅色沉澱，不過溶液中不能含硝酸鹽，倘有鐵存在則須加酒石酸防止他在氨溶液中生沉澱。

第八章 鎳的分析法

甲、試樣的溶解法：

(一)鑛石 以一克磨細的鑛石同三克氯酸鉀混合在磁皿中，再加 40 cc 濃硝酸，用表面玻璃蓋上，在蒸氣鍋上加熱，直至完全分解爲至。然後蒸發至乾，加 10 cc 濃鹽酸，再蒸發至乾，蒸乾的渣滓加少量濃鹽酸及熱水。此混合溶液再加熱至沸點。然後過濾，把不溶解物除去。

(二)可用碳酸鈉和少量硝酸鉀一同熔化或和高硫酸鉀一同熔化。

(三)金屬鎳和合金可用少量硝酸同 20 cc 硫酸 (1:1)，同金屬鎳一起加熱蒸發至三氧化硫蒸煙繼續產生十分鐘。然後加少量水沖稀，把不溶解物濾去，濾液即可用於分析。

乙、鎳和其他元素的分離法：

(一)從硫化氫組中分離含鎳的硫化銨組，在酸性(鹽酸)溶液中通硫化氫即能把硫化氫組的元素沉澱出來，而鎳乃在溶液中。

(二)在鹼土元素(alkaline earth)和鹼質物(alkalies)中

分離硫化銨組。在含氨的鹼性溶液中通硫化氫或加硫化銨溶液，能把硫化銨組的元素沉澱出來。而鹼土元素同鹼質物則無影響。

(三) 鎳鈷的分離法可見第四篇第九章。

(四) 鎳錳的分離法，在含醋酸鈉的醋酸溶液中加丁二肟 (dimethylglyoxime)，把鎳沉澱出來，而錳乃在溶液中。

(五) 鎳鋅的分離法亦可用丁二肟在弱醋酸溶液中把鎳沉澱出來，而鋅乃留溶液中。

(六) 鎳鐵的分離法，倘鐵呈三價鐵鹽時，可加三克酒石酸 (tartaric acid)，使鐵先成複合鹽，然後把溶液沖淡至 300 cc，加熱至沸點然後加丁二肟溶液使鎳沉澱出來，而鐵則無作用。

(七) 鎳鋁的分離法，同上。

(八) 鎳鉻的分離法，在含此二金屬元素溶液中加一克或二克酒石酸，及 5 到 10 cc 氯化銨溶液 (20%)。然後使溶液呈弱鹼性，加丁二肟，鎳則成沉澱。

丙、鎳的重量分析法：

(一) 在含鎳的氨溶液中加過量 α -benzildioxime 溶液，在蒸氣鍋上加熱，則得紅色粗大沉澱，在 Gooch 過濾坩堝中過濾，以 50% 酒精洗濯，洗後再用水洗濯。然後把他在攝氏一

百十度左右烘乾，俟冷後秤其重量。

所得沉澱的重量即 $C_{28}H_{22}N_4O_4Ni \times 0.1093 =$ 鎳的重量。

註：(1) 溶液中含硝酸鹽則對於鎳的沉澱有妨害，須加硫酸蒸發除去。

(2) 倘溶液中含鐵，鉻則使加酒石酸，或檸檬酸鈉 (sodium citrate)，以防在鹼性溶液中沉澱出來。

(3) 倘溶液中含鋅及鎂，可加氯化銨。

(4) 倘溶液中含大量銅則須預先加硫化氫使其成沉澱除去。

(二) 由上面溶解法中所得的鎳溶液，加二克酒石酸以防在鹼性溶液中鐵，鉻，鋁成氫氧化物沉澱出來。另加 10 cc 氯化銨溶液 (10%)，使鋅和鎂仍在溶液中。然後加氫氧化銨使溶液呈弱鹼性 (此時須無沉澱產生)。加熱至沸點，加丁二脲 (dimethylglyoxime) 溶液則得紅色沉澱，在 Gooch 過濾坩堝中過濾，在攝氏一百十度左右烘乾。

所得沉澱的重量 $(C_8H_{14}N_4O_4Ni) \times 0.2032 =$ 鎳的重量。

(三) 電解法，由溶解法中所得的鎳溶液同 20 cc 硫酸 (1:1) 一同蒸發，直至濃蒸煙產生約十分鐘，俟冷後加 20 cc 水，加熱至沸點。通硫化氫使第二組中的元素都沉澱出來，過濾後濾液燒沸以除去內中過存的硫化氫氣。加 5 cc 硝酸使內中鐵都氧化成三價鐵，然後加氫氧化銨把他沉澱出來，沉澱用水洗濯，濾液蒸發至 250 cc，加 50 cc 濃氫氧化銨溶液，然

後照第四篇第九章中鈷的電解法做。

丁、鎳的容量分析法。

(一)以合金試樣溶解在鹽酸或硝酸中，倘內中有鐵則須加酒石酸。倘有鉻存在則須加氯化銨，倘有鋅鎂存在則須用鹽酸溶解試樣，過存的酸蒸發除去。另加數 cc 過氧化氫把鐵成三價鐵，沖稀至 400 cc，用醋酸鈉中和，加熱至沸點，加丁二肟溶液，然後加氫氧化銨中和，把沉澱倒入燒杯中加過量硫酸 (0.05 N)，加水沖稀至 200 cc，加熱使其完全溶解，過量的酸再用標準氫氧化鉀滴定。

第四篇 鈷

第一章 鈷的歷史

鈷(cobalt)的發現人布郎特 (Georg Brandt) 氏,一六九四年生於瑞典發士特曼蘭德省 (Vestmanland) 的李達爾海答 (Riddarhytta)。他在科學上最大的貢獻,要算他發現的金屬鈷。十六世紀歐洲的玻璃工人,曾採用一種鑛石作為製造有色玻璃的材料,可使玻璃染成深藍色,但不知其成份。這種鑛石和銅鑛相似,與酸相遇即變深藍色的溶液,不過有一點不同,即不能使玻璃着色。因為這種鑛石有這種特異的性質,所以當時的人就叫他“地下小魔”呼作「古巴特」英文的 cobalt 是由德文的 Kobalt 而來的。

一七三五年布郎特氏證明鈷鑛內含有可生藍色性質的金屬,用火煅燒後,可以由鈷鑛中提取而出。一七六八年四月布郎特氏在斯德哥爾摩城逝世,當時各國的科學家,無不表示深沈的悲悼,在十八世紀的化學界中,他可算是一位能幹的學者。

第二章 鈷的存在

鈷通常在鑛石中呈硫化物或砷化物，在鑛脈中鈷大都同銀，鉍等鑛石在一起。所以鈷在鑛石中只成次要的元素，此種鑛脈存在於各種不同的礫巖（conglomerate），石英岩（quartzite），片岩（schist）中。

鈷鑛的分佈在各國都不很豐富。比較產鈷鑛多的地方，有安剔利阿（Ontario），密蘇利（Missouri），新喀利多尼亞（New Caledonia），比領剛果（Belgian Congo）等地，另在奧大利亞（Australia），奧地利亞（Austria），挪威（Norway）和瑞典（Sweden）等地亦有出產。最近在中國亦有鈷鑛的發現，含鈷約有 3—5 %。

其主要鈷鑛所含成份及性質列表如下：

礦名	化學組織式	含鈷成份	礦石的別	比重	混雜物	分解礦石的溶劑或熔劑	
						酸	熔劑
砷鈷礦 (smaltite)	$(\text{Co.Ni})\text{As}_2$	無定	灰黑色有金屬光彩	5.7—6.8	Fe, S, Ag, Bi, Cu, Pb, Zn.	HNO_3	$\text{KHSO}_4, \text{Na}_2\text{CO}_3$.
輝鈷礦 (cobaltite)	$\text{CoS}_2 \cdot \text{CoAs}_2$	35.5	同上	6.3	Fe, Ni, Ag, Cu, Mo,	HNO_3	同上
硫鈷礦 (limnaitite)	$\text{CoS} \cdot \text{Co}_2\text{S}_3$	57.9	同上	5.0	Ni, Fe, Cu, Pb, Zn.	HNO_3	同上
鈷華 (erythrite)	$3\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	29.5	橘紅色	3.0	Ni, Fe, Cu, Pb, Zn, Ca, Mg,	HCl	同上

第三章 鈷的提取法

從砷礦 (arsenical ore) 中提取鈷, 最先即從礦石中把氧化鈷提出。其法以砷礦石粉末同石灰石 (limestone) 及石英 (quartz) 混合放入鼓風爐中熔化, 結果得下列各種混合物:

(一) 鈷, 鎳, 鐵, 銅等的砒渣 (speiss) 或曇金 (matte) 即鈷, 鎳等的硫化物, 可能含很多銀。

(二) 銀約有四分之三在礦石中, 四分之一在砒渣, 曇金, 和熔渣中。

(三) 矽酸鹽熔渣, 通常都作為渣滓拋去。

(四) 氧化砷 (arsenious oxide)。

把砒渣磨碎後同 20% 氯化鈉混合, 放入反射爐中鎔鍊, 鎔鍊後所得的熔質 (即氯化物), 加水溶解銅, 鎳, 鈷的化合物, 過濾後同不溶解物分離。

所得濾液加鐵屑 (scrap-iron), 把銅沉澱出來, 而鈷鎳則可加氫氧化鈉使成氫氧化物沉澱出來。

所得沉澱洗清後過濾, 烘乾, 煅燒。內中約含 40% 鈷, 3% 鎳和 15 oz/ton 銀。

從上面溶解熔質時所存下的不溶解物，再加硫代硫酸鈉 (sodium thiosulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 以除去氯化銀。

把不溶解在硫代硫酸鈉溶液內所存下的渣滓洗清後，烘乾，磨細，同石英 (quartz) 一同熔煉。使內中所含鐵成熔渣。

在此熔渣中乃含少量銀和鈷，可同新的鑛石再在熔爐中熔煉，最後所得的渣滓烘乾後同 20% 硝酸鈉和 10% 碳酸鈉在反射爐中，加熱則渣滓中的砷成砷酸鈉，可加熱水溶解提去。所存下的不溶解物含 3.7% 鈷，28.5% 鎳，1.1% 砷與 34.6 oz/ton 銀。此混合物再可用上法提煉。

另一鈷的提取法：

(一) 以一份鑛砂同三份碳酸鉀，三份硫一起加熱熔化。

(二) 所得熔質俟冷後加冷水，則內中砷酸鉀溶解水中而存下不溶解的硫化鈷，鎳，鐵等混合物。

(三) 所得硫化物再同碳酸鉀及硫一起熔化，取盡內中的砷素。

(四) 然後把此硫化物加硝酸或熔燒使成硫酸物。

(五) 把酸性溶液通硫化氫把鉛，銅，鉍成硫化物沉澱出來。濾液加熱至沸點，加硝酸和碳酸鈣把鐵沉澱出來。而硫酸鎳和鈷則仍在溶液中。

第四章 鈷的冶金法

(一)用 10—12% 澱粉 (starch) 或小麥粉 (wheat meal) 同氧化鈷 (cobaltous oxide) 混合放入磁質坩堝中,上面蓋一片木炭,加高溫灼燒至白熱約一小時,即產生如海綿狀的金屬鈷 (spongy metal),很易軋成粉粒狀。倘溫度太高,則所得金屬鈷為薄片狀,做成的金屬鈷可另加 25—30% 的氧化鈷混合後焙燒,以除去內過存的炭素。

(二)用酒石酸鉀 (potassium tartrate) 在炭質坩堝中還原氧化鈷,所得金屬鈷中約含 4% 炭素,可另加氧化鈷與硼砂 (borax) 在礬土襯裏的坩堝中焙燒,可除去內中過存的炭素,得純粹金屬鈷。

(三)以一氧化碳還原氧化鈷。還原作用在三百度時即開始。倘增加至五百度到七百五十度,則約有 90% 的氧化鈷能被還原至金屬鈷,而餘下約 10% 未被還原的氧化鈷,須把溫度加高至七百五十度至九百度,則能有 98.98% 氧化鈷還原成氧化鈷。

(四)以氫氣還原氧化鈷,在五百度至七百度時,有 90%

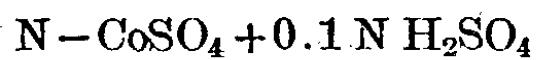
氧化鈷被還原成金屬鈷，倘溫度增加到一千一百度，則能把氧化鈷完全還原成金屬鈷。

時間(分)	609°				824°			1073°		
	7	15	30	60				5	30	60
被還原氧化鈷(%)	62.8	81.8	83.0	93.0	98.5	99.0	99.2	99.4	99.5	100

(五)電解用 100 cc 硫酸鈷溶液 (11.26 g. Co/1000 cc), 三十克氨溶液(比重 0.905), 和 500 cc 水。電極為二塊白金板 (9.4 cms × 9.5 cms)。電流為 0.7 安培, 和 3 伏特。在電解時溶液的酸度, 溫度, 成份, 以及電流密度 (current density) 都很大的影響, 現總述如下:



酸 濃 度 N.	80°				75°			
	伏 特		效率百分比		伏 特		效率百分比	
	1.25 D	2.50 D	1.25 D	2.50 D	1.25 D	2.50 D	1.25 D	2.50 D
0.01	1.30	1.95	97.23	99.07	0.83	1.20	98.49	99.90
0.10	0.85	1.80	47.28	60.36	0.65	0.95	58.90	70.00
0.30	0.80	1.50	21.07	32.08	0.60	0.90	39.69	52.57



D	18°		55°		75°	
	伏 特	效率百分比	伏 特	效率百分比	伏 特	效率百分比
0.625	1.10	28.14	0.65	57.55	0.55	68.65
1.250	1.60	51.44	0.95	69.57	0.85	79.16
2.500	2.60	63.73	1.55	80.55	1.32	82.24

第五章 鈷的性質

甲、物理性：鈷爲一有展性及磁性的銀白色金屬，露在空氣中即呈淡紅色，其物理性列表如下：

比重(gravity)		8.51
原子容(atomic volume)		6.68
硬度(hardness)		
壓縮力(compressive strength)		122000 lbs/sq. in.
彈性係數(Young's elastic modulus)	97.12% Co	$E=2.038 \times 10^{12}$
	未鞣煨的金屬鈷 (unannealed)	$E=2.005 \times 10^{12}$
	已鞣煨的金屬鈷 (annealed)	$E=1.817 \times 10^{12}$
扭轉率(torsion modulus)	97.12% Co	$n=7.63 \times 10^{11} \text{---} 7.71 \times 10^{11}$
壓縮率(compressibility)	純鈷在三十度時	$V/V_0 = -(5.39 - 2.1 \times 10^{-5}p)p \times 10^{-7}$
	在七十五度時	$V/V_0 = -(5.47 - 2.1 \times 10^{-5}p)p \times 10^{-7}$
導熱率(thermal conductivity)	在三十度	0.1653 cal/deg/cm/sec.
比熱(specific heat)	十四度到九十七度	0.10674.
原子熱(atomic heat)		$A=8.720 - 938.9(\theta + 352)$
熔點(melting point)		1500°
沸點(boiling point)		2415°
融解熱(heat of fusion)		58.2 cal/g 或 3.44 cal/g atom.
電阻(electric resistance)	在零度時	5.5×10^{-6} ohm/cm cube
	在室內溫度	6.4×10^{-6} ohm/cm cube
振動頻率(vibration frequency)		$7.7 \times 10^{12} \text{---} 9.1 \times 10^{12}$

乙、化學性：

(一)空氣 在平常溫度中無作用，在高溫時能起氧化作用，溫再高則能燃燒產生紅光。

(二)氧氣 金屬鈷粉粒同鋁，錳，鐵，鈣等氧化物在氧氣中一同加熱，能產生化合物。

(三)氯氣 細粒金屬鈷在氯氣中灼燒，能產生藍色結晶。

(四)溴 金屬鈷在溴蒸氣中燒至赤熱，能產生溴化鈷(cobaltous bromide)。

(五)碘 在高溫時亦能產生碘化鈷(cobalt iodide)。

(六)酸類 硫酸，鹽酸，硝酸，王水都能溶解金屬鈷。

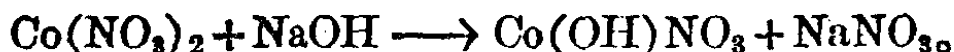
(七)氨 當鈷在氨氣中加熱能把氨分解成氮氣和氫氣。

(八)氫氧基銨(hydroxylamine) 在非鹼性(non-alkaline)溶液中，同鈷作用，產生橘紅色沉澱。

二價鈷同其他化合物的化學反應：

(一)硫化銨遇鈷產生黑色硫化鈷沉澱，不溶解在醋酸及2 N 鹽酸中，但能溶解在濃硝酸中。當以濃硝酸處理時亦產生和鎳同樣現象，有硫素的分泌，受硝酸繼續氧化而產生硫酸。

(二)苛性鈉溶液遇鈷在低溫度時生青色沉澱。加熱後轉變紅色，在空氣中受氧化作用變成棕色，能溶解在酸類中。



此鹼性鹽呈青色，經繼續加氫氧化鈉則變呈紅色。



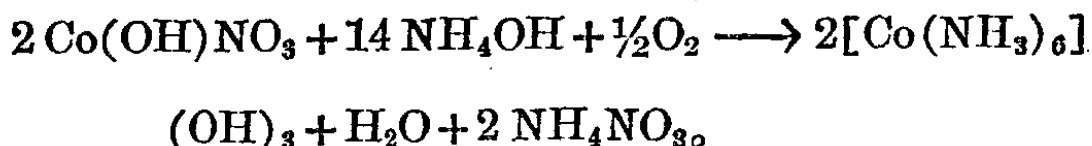
受氧化劑 (Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , HClO) 的作用，成棕色三氫氧化鈷 (cobaltic hydroxide)，



(三) 遇氫氧化銨生青色沉澱，在空氣中受氧化作用變呈弱紅色。能溶解在超量氨，銨鹽溶液及酸類中。

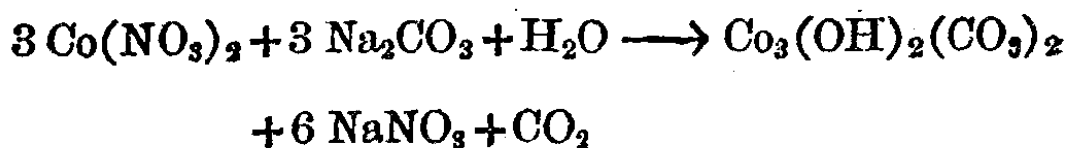
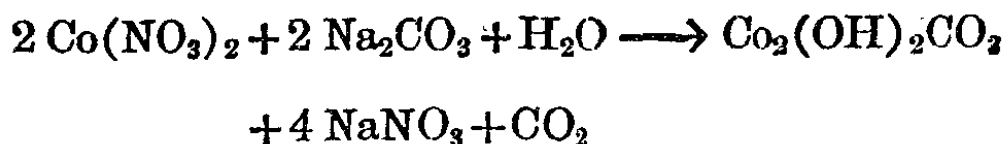


受空氣作用，溶解在氨水中化爲鈷銨基錯鹽。



倘加數 cc 過氧化氫可促速反應的產生力。

(四) 碳酸鈉遇鈷，生青色鹼性碳酸鹽沉澱，能溶解在酸類。



(五) 硫氰酸銨和戊醇 (amylalcohol) 或和一戊醇與醚的混合溶液, 相和振蕩, 在醇層中呈強烈的青色。

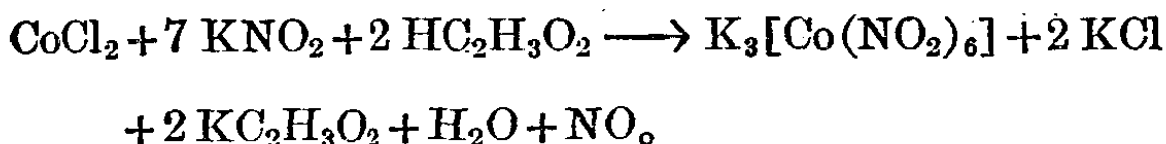


這試法異常銳敏, 可用於區別鎳, 當含濃 Co^{++} 溶液時, 則這種青色, 已能無需乎加醇及醚, 即產生於水溶液中。 $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ 及 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^-$ 均呈青色。 Co^{++} 則為紅色。 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^-$ 為一弱錯游子。故他在稀溶液中完全按次列方程式分解為正游子 (normal ion)



所以這青色溶液當加水沖淡時能變成紅色。

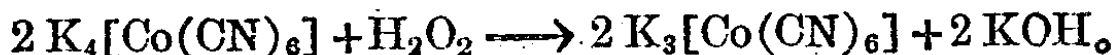
(六) 亞硝酸鉀及醋酸在濃溶液中能產生黃色結晶形沉澱。



(七) 氰化鉀遇鈷生紅棕色沉澱, 能溶解在過量的沉澱劑中, 呈棕色, 此溶液與鎳鹽不同點即加 Br_2 和 NaOH 並不產生沉澱。



此棕色溶液加 H_2O_2 加熱後, 起氧化作用, 變成黃色。



第六章 鈷的功用

金屬鈷的效用不及他的氧化物大，他僅用於配製少數合金。其最重要的合金為鈷和鋼的合金，專用於製造礮筒及機械上重要各部，他特別的效能，為能增進鋼的韌力而抵抗漲力，配合的成份，約自 6.5% 到 8%。他的氧化物大都用於製造顏料，凡陶器，瓷器，玻璃，琺瑯的青藍色都是用鈷的氧化物。又如琺瑯的鐵皮和瓷質相砌的一層（稱為底塗藥），用後可使瓷質與鐵皮密相接合而黏附極牢。我國瓷業方面自古已知道他作青藍色顏料，叫他的鑛物為碗青，這名稱到現在仍沿用，如江西景德等處年老人都知道。

第七章 鈷的化合物

鈷的氧化物有三種，一氧化鈷為鈷的主要氧化物。其餘二種為四氧化三鈷和三氧化二鈷。一氧化鈷為黑色粉末。把金屬鈷燒至赤熱即能產生一氧化鈷，最後繼續氧化成四氧化三鈷 (cobaltous oxide)。一氧化鈷不溶解在水中，在五百五十度時能同氯氣起作用。在稀鹽酸中能溶解，同時產生玫瑰紅溶液，倘在濃鹽酸中則呈藍色，在熱硫酸和過氯酸中亦能溶解。但不溶解在氨液中。在二百度時他能把乙醇 (alcohol) 氧化成醛 (aldehyde)。一氧化物可用以製造其他鈷化合物，藍色玻璃，及瓷器上的藍色彩飾物。

三氧化鈷 (cobaltic oxide) 為黑色粉末，可把硝酸鈷在適當溫度中煅燒即得。倘溫度再加高即產生四氧化三鈷。

鈷的鹽類：

二氯化鈷 (cobaltous chloride, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 當鈷溶解在鹽酸中時，即從溶液中產生櫻桃紅色結晶，即二氯化鈷。

硝酸低鈷 [cobaltous nitrate, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$] 為紅色稜柱形結晶，含六個分子的水，很易水化。其製法用鈷的氧化

物或碳酸物溶解在硝酸中，此物在一百度時即熔化成紫色或綠色，溫度再高則成黑色氯化物。

硫化鈷(cobaltous sulfide, CoS) 在含鈷鹽溶液中加硫化銨即能得硫化鈷黑色沉澱。在稀酸中溶解得很慢，在濃酸中則較快。

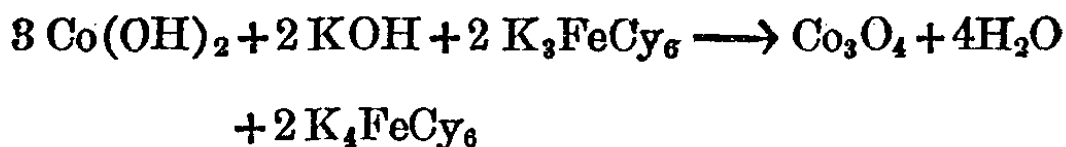
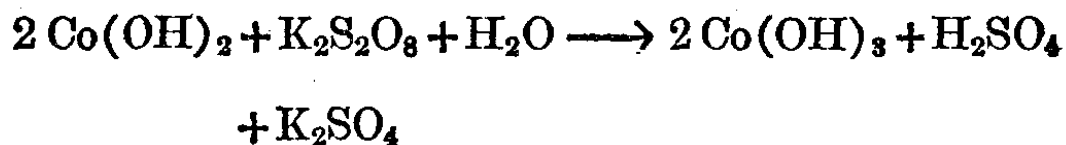
硫酸鈷同硫酸鎳相似，為深紅色結晶，含七個分子的水。倘同鹼性硫酸鹽作用能產生復合鹽如 $K_2SO_4CoSO_4 \cdot 6 H_2O$ 。

矽酸鈷(cobalt silicate)呈深藍色，其製法，用礬土同鈷鹽加熱灼燒至白熱數小時，即得。通常用於做有色玻璃及瓷釉。

鈷亞硝酸鉀[cobalt potassium nitrite, $Co(NO_2)_3 \cdot 3 KNO_2 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$] 當亞硝酸鉀和鈷鹽在溶液中混合而加稀醋酸時，則起複雜反應。鈷在反應中被所產生的亞硝酸氧化成三價，而產生不溶解的黃色鈷亞硝酸鉀沉澱，此物或名 Fischer 氏鹽 (Fischer's salt)。鎳在上述情形中不會生不溶解的化合物，故這反應可使鈷同鎳分離。

二氫氧化鈷，當碳酸鈷 (cobaltous carbonate) 與鉀鹼 (potash lye) 一起燒沸則產生藍色二氫氧化鈷沉澱，最後能轉變成紫紅色，他能被碘酸鉀氧化。





磷酸鈷 $[\text{Co}(\text{PO}_3)_2]$ 爲深紫黑色的粉末固體，不能溶解在水中，能熔在玻璃及瓷釉中，成美麗的藍色，其製法以鈷的鹽類溶液，用磷酸鈉或磷酸鉀溶液中中和，則有紫玫瑰色的磷酸鈷結晶出來。

第八章 鈷的預審試驗法

(一) 熔珠試驗，在氧化及還原態中都呈青色（產生無水亞鈷鹽類）。當有鎳和鈷共同存在時，則鎳珠應呈的棕色必都為青色蔽沒。

(二) 吹管試驗及蘇打炭桿試驗，呈灰色，能生類似鐵具磁性的金屬箔星，將他括在濾紙上加一滴硝酸（2 N），再加一滴濃鹽酸，俟乾後，則紙呈青色（ CoCl_2 ）。如當有等量的鎳存在時，則是項青色能蔽沒鎳的綠色。

(三) 以硫氰酸銨及戊醇（amylalcohol）或一由戊醇及醚所成的混合溶液相和振盪，在醇層中呈強烈的青色。



(四) 當亞硝酸鉀及鈷鹽在溶液中混合而加稀醋酸，能產生黃色鈷亞硝酸鉀沉澱 [potassium cobaltinitrite, $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$]。

第九章 鈷的分析法

甲、試樣的溶解法：

(一) 鑛石，鈷鑛中鈷所成的化合物種類很多，所以很困難用一具體的方法去處理所有各種鈷鑛。最主要的鈷鑛中所含的鈷為硫化鈷或砷化鈷。此種鑛石的溶解法，先把鑛石磨成很細的粉末，然後用濃硝酸或鹽酸和濃硝酸的混合酸把鑛砂加熱分解。倘鑛石中另含銀，則須把他溶解在硝酸與硫酸的混合酸中。倘一次加酸不能溶解鑛砂時可再加第二次或第三次。對於難分解的鑛石可用硫酸氫鉀 (potassium bisulfate, KHSO_4) 熔化，或同過氧化鈉溶化，所得氧化鈷 (cobaltic oxide) 再溶解在鹽酸中。另一種較易分解的含砂土鑛石可同碳酸鈉熔化，熔質溶解在鹽酸或硫酸中。

(二) 氧化鈷，可同硫酸氫鉀一起熔化，熔質可溶解在水中，或直接用鹽酸溶解。

(三) 金屬鈷和鎳鈷合金都能溶解在硝酸中。但鈷鉻合金須先同過氧化氫一起熔化。

乙、鈷和其他元素的分離法：

(一)從硫化氫組 (H_2S group) 中分離含鈷的硫化銨組 (ammonium sulfide group), 在含 7 cc 濃鹽酸溶液中, 通硫化氫, 則能把硫化氫一組的元素完全沉澱出來。而存下硫化銨組的元素在溶液中。倘加酸太多則鉛與鎘不易完全沉澱出來。

(二)從鹼土元素 (alkaline earth) 和鹼質物 (alkalies) 中分離硫化銨組; 在含氯化銨的中和性溶液內加硫化銨 (須無碳酸鹽存在) 則能沉澱出硫化銨組中的元素。而鹼土金屬, 鎂, 及鹼質都存留在溶液中。倘溶液中含大量鹼土元素和鹼質物, 則需要第二次沉澱。

(三)鈷鎳同錳的分離法, 在含氯化鈷, 鎳, 或硫酸鈷, 鎳的溶液中加過量碳酸鈉, 然後加醋酸使成酸性, 再加醋酸鈉 (一克鈷或鎳需五克醋酸鈉), 把溶液沖淡到 200 cc, 加熱到攝氏八十度左右通硫化氫使成飽和狀態, 則鈷與鎳成硫化物沉澱出來, 而留下錳在溶液中, 溶液中倘有未完全沉澱出來的鈷或鎳可把濾液增濃 (加熱蒸發)。加硫化銨則未提清的鈷和鎳能沉澱出來。

(四)鎳和鈷的分離法有多種, 分述如下:

(甲)加丁二脞 (dimethylglyoxime) 使鎳成鎳丁二脞 (nickel glyoxime) 沉澱, 其詳細的方法, 參看第三篇第八章鎳

的分析法中。

(乙)加 nitroso- β -naphthol 使鈷成沉澱,而鎳乃在溶液中,詳細方法見鈷的定量分析法中。

(丙)使鈷成亞硝酸鈷鉀 (potassium-cobaltic nitrite) 沉澱同鎳分離,而鎳乃在溶液中,詳細方法見鈷的定量分析法中。

(五)鈷鋅的分離法,在弱醋酸或蟻酸(formic acid, HCO_2 II) 中通硫化氫,能把硫化鋅沉澱出來,而對於鈷,鎳,錳無影響。

丙、鈷的重量分析法(gravimetric method):

(一)在含過量醋酸的溶液中加熱的亞硝酸鉀溶液。在熱溫中靜止六小時,能把鈷完全成亞硝酸鈷鉀沉澱出來。此法的唯一好處就是能使鈷同鎳鐵分離,但須很長時間。

其法,當試樣溶解成溶液以及同第一組和第二組中的各元素分離後[見(乙)],把溶液加熱至沸點,以除去內中過量的硫化氫,然後加少量過氧化氫,氧化內中的鐵素,再把溶液蒸發成漿狀,加少量水,再用碳酸鈉溶液中和,加醋酸(1:1)使略呈酸性,加熱至近沸點,加 50% 亞硝酸鉀溶液 (1,000 cc 中含 100 cc 醋酸),再加熱至沸點,在燒杯邊上所有的沉澱用

1%亞硝酸鉀 (1,000 cc 中含 1 cc 醋酸) 溶液洗下, 讓其靜止六小時後, 把他濾過一乾的濾紙, 沉澱乃用 1% 亞硝酸鉀溶液洗濯十次, 然後用水把沉澱沖洗入燒杯中。濾紙用硫酸 (1:1) 洗濯, 整個溶液加熱至攝氏八十度, 使沉澱都溶解。把溶液蒸發至蒸煙繼續產生約十分鐘。加冷水使容積增加一倍, 加氫氧化銨中和此溶液, 最後加 50 cc 濃氫氧化銨, 然後用電解法測定內中的鈷。

(二)電解法: 用電解法測定鈷時, 溶液中須無銅與鎳的存在, 否則能同時在陰極上析出。先把溶液通硫化氫把砷沉澱出來, 把濾液燒沸除去過量的硫化氫, 加 5cc 過氧化氫, 使內中鐵氧化成三價鐵, 另加氫氧化銨使溶液呈鹼性, 則三氫氧化鐵沉澱出來。過濾後沉澱用稀氫氧化銨溶液洗濯, 把沉澱重溶解在酸性溶液中, 再加氫氧化銨把他沉澱出來, 使沉澱中無鈷存在。過濾後, 濾液加入第一次的濾液中。

電解時的處理: 倘所得濾液容積太大, 可把他蒸發以減小他的容積。加 50 cc 濃氫氧化銨, 然後以 2 伏特和 0.5 amp/sq. decimeter 的直流電通過溶液。陽極用鉑質螺旋形鉑絲, 陰極為圓柱狀的鉑絲網, 作用時間約四十分鐘, 在作用未完成以前電流不能中斷。電解作用的完全與否, 可加數滴硫化銨溶液

入電解溶液中。倘作用已完成則溶液乃為無色液體。倘作用未完成而溶液中乃有鈷存在則溶液會變暗黑色。電解作用完畢後，可小心把陰極從溶液中取出放入清水洗濯，洗後再用酒精洗濯，俟酒精蒸發後，放在烘箱中烘乾，俟冷秤其重量。把所秤得的重量減陰極還有的重量，所增加的重量即為鈷的重量。

(三) 沉澱法，在含鈷的鹽酸溶液中加 $C_{10}H_6(NO_2)$ (nitroso- β -naphthol) 試劑能把鈷成 $Co[C_{10}H_6O(NO)_2]$ 沉澱。倘溶液中含鎳則乃能存留在溶液中。此法最適宜用於分析含少量鈷和較多量的鎳試樣，所得沉澱很粗大，故秤試樣時不可太多。此試劑亦能完全把銅和鐵沉澱出來。銀，鉍，鉻，錫等亦能被局部沉澱出來。而汞，鉛，鎘，砷，銻，鋁，錳，鎳，鈣，鎂等則無作用。其法：在含鈷的溶液中加 $C_{10}H_6(NO_2)[C_{10}H_6(NO_2) \text{ 加 } 50\% \text{ 醋酸}]$ 試劑。直至沉澱產生，俟沉澱下沉後，再加少量試劑。至無沉澱產生為止，然後過濾沉澱用熱水洗濯，再用 12% 鹽酸溶液洗濯，最後用熱水洗去酸性。把所得紅色沉澱烘乾，放在白金坩堝中灼燒得四氧化三鈷。

(四) 氧化鈷中鈷的測定法，秤一克細氧化鈷和硫酸氫鉀混合熔化，或用 20% 硫酸加熱溶解。倘用熔化法，則所得熔質用水溶解，溶液加硫酸使成酸性，沖稀至 200 cc 加熱，通

硫化氫把內中砷和銅沉澱出來。過濾，濾液加熱蒸發除去內中過存的硫化氫，至有三氧化硫蒸煙產生爲止，加水把容積增加二倍，所得之溶液用氫氧化銨中和，再加過量濃氫氧化銨約 50 cc，把溶液容積加水增加至 250 cc，然後用電解法測定內中的鈷。

(五)金屬鈷和鈷鐵合金中鈷的測定法，鈷鐵合金中鈷的測定常用電解法，以少量硝酸和 20 cc 硫酸 (1:1) 的混合酸溶解一克試樣，加熱蒸發至三氧化硫蒸煙產生。讓其繼續產生約十分鐘，使內中所存的硝酸完全蒸發，俟冷後加 20 cc 水，再把溶液加熱至近沸點，通硫化氫約一小時，把銅和砷完全沉澱出來，過濾後，濾液燒沸趕去內中過存的硫化氫氣體，加 2 cc 過氧化氫，把鐵氧化成三價鐵，再加氫氧化銨使呈鹼性，然後加熱至沸點，則得三氫氧化鐵沉澱。過濾後用稀氨溶液洗滌，沉澱重新再溶解在硫酸(1:1)中，加少量過氧化氫，再用氫氧化銨把鐵沉澱出來。所得濾液可併入第一次濾液中，最後加 50 cc 濃氫氧化銨用電解法檢定內中的鈷。

丁、鈷的容量分析法(volumetric method):此法能應用在分析鈷鑛，金屬鈷或其他含鈷的物質。其溶解法可照前面所述的方法做，內中的銅鐵錳等可把他沉澱出來。過濾後除去濾

液內含鎳鈷鋅及鹼土金屬，但凡能在含碘化鉀的酸性溶液中使碘洩出的物質不能存在，所得溶液加(1:1)稀硫酸使成酸性，再多加 5 cc，另加一或二克高硼酸鈉(sodium persulfate)。加氫氧化鈉使成鹼性。把此混合溶液加熱沸騰，以分解過存的高硼酸鈉，然後把溶液冷至室內溫度，加一克碘化鉀，另加稀硫酸使溶液呈酸性。俟氫氧化鈷沉澱完全溶解後，所產生的碘用標準硫代硫酸鈉滴定，用澱粉為指示劑。

錄附 參考書

(1) Anorganisch Chemisches Praktikum Qualitative Analyse und Anorganische Präparate. by E. H. Riesenfeld.

(2) Systematic Inorganic Chemistry. by R. M. Caven and G. D. Lander.

(3) Technical Methods of Chemical Analysis. by G. Lunge, G. A. Keane.

(4) Metallurgical Analysis. by Mathaniel Wright Lord Dana J. Demorest.

(5) A Comprehensive Treatise of Inorganic Chemistry. by Mellor.

(6) Chemistry of Rarer Element. by B. Smith Hopkins.

(7) Treatise on General and Industrial Inorganic Chemistry. by Dr. Ettore Molinari.

(8) Standard Method of Chemical Analysis. by

Wilfred W. Scott.

(9) Chemical Analysis of Iron and Steel. by G. E. F. Lundell, James Irvin Hoffman.

(10) Dictionary of Applied Chemistry. by Thorpe.

(11) Technical Methods of Ore Analysis. by Arthur J. Weinig, William P. Schoder.

(12) The Discovery of the Element. by M. E. Weaks.

(13) Tungsten. by Colin. J. Smithells.

(14) Chem. Met. Eng. **22** 9 (1920).

(15) J. Ind. Eng. Chem. **16** 555 (1921).

(16) J. Am. Chem. Soc. **24** 629 (1902).

(17) J. Soc. Chem. Ind. **39** 44 (1920).

(18) Chem. Met. Eng. **35** 412-7 (1928).

(19) J. Ind. Eng. Chem. **16** 555 (1924).

(20) J. Ind. Eng. Chem. **11** 201 (1919).

(21) Chem. Met. Eng. **28** 21 (1923).

(22) Chem. Met. Eng. **27** 789 (1922).

(23) Chem. Met. Eng. **22** 830 (1920).

(24) J. Am. Chem. Soc. **44** 2027 (1922).

中華民國三十六年十二月初版

◆(50000)

工學叢書 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 各地商務印書館

版 翻
權 印
所 必
有 究

