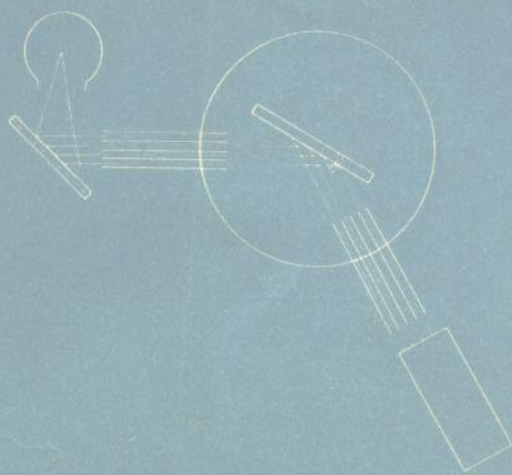




地質部地質科學研究院情報研究室 譯

国外钨钼分析方法专辑

中国工业出版社

75.25/
484

国外铌钽分析方法专辑

地质部地质科学研究所情报研究室 译

3/CST/35

中国地质出版社

本书选译了1957—1962年間出版的苏、美、英、等国的分析化学期刊中关于鉍鉍分析化学方面的論文共16篇。内容包括鉍鉍的分析化学綜述，鉍鉍的重量法、离子交换法、鉍的容量分析法以及鉍鉍的光度分析法等。其中有些論文頗有实用意义，有些論文提出了測定鉍鉍的新方法，也具有参考价值。书中并对鉍鉍的X光光谱分析法編写了綜述。篇末均附参考文献。

本书可供有关科学研究机关、厂矿生产部門的分析工作者参考，也可作为高等院校及中等技术学校的教学参考书。

国外鉍鉍分析方法专輯

地质部地质科学研究院情报研究室 譯

*

地质部地质书刊編輯部編輯(北京西四羊市大街地质部院内)

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业許可証出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $4^{15/16}$ ·字数108,000

1964年5月北京第一版·1964年5月北京第一次印刷

印数0001—2,660·定价(科七) 0.85元

*

統一书号：15165·2912(地质-273)

目 录

- 1 鈮和鈮的分析化学.....W. T. 爱威尔等 (1)
- 2 鈮存在下鈮的容量测定法.....J. B. 海德莱齐等 (45)
- 3 亚硒酸半微量法测定鈮.....F. S. 格里馬代等 (55)
- 4 用离子交换法测定矿物、矿石及精矿中的
鈮和鈮.....S. 卡尔曼等 (64)
- 5 烧綠石的化学分析.....T. A. 布罗娃 (77)
- 6 在鈮存在下用甲基异丁基酮萃取后
测定鈮.....P. 森奈斯等 (84)
- 7 在含有鈦、鎢、鈮、鉻的矿石中
微量鈮的测定.....B. M. 托罗什 (86)
- 8 苯基螢光酮光度法测定鈮.....C. L. 卢科 (90)
- 9 鈮中鈮的测定.....Ю. A. 車尔尼霍夫等 (95)
- 10 有鈮存在时鈮的比色测定.....G. 波帕等 (99)
- 11 有机試剂在分析化学中的应用——乙酸乙酯
溶液中以罗丹明 B 测定鈮——.....
.....H. Л. 瓦西里耶娃 (104)
- 12 在鈹、鉛和鈮中鈮杂质的测定.....P. C. 拉威尔等 (111)
- 13 鉄、鋼及鈮金属中鈮的分光光度
测定.....柿田 · 八千代等 (115)
- 14 純金属的分析——鈹与鈮中
鈮杂质的测定.....B. A. 納查列恩科等 (125)
- 15 定量动力分析法——报导 5. 定量测定鈮的
动力法——.....K. Б. 雅茨米尔斯基等 (132)
- 16 矿石与矿物中鈮鈮的 X 光譜定量
分析.....馬光祖 (136)

鈮和鉭的分析化学

W. T. 爱威尔, D. F. 伍特

引 言

鈮（鈳）和鉭在自然界几乎永远是伴生的。鈳系于1801年由哈切特所发现，鉭于次年被爱克堡发现。由于这两种金属的化学性质相似，后来曾被渥拉斯頓当作一种元素，直到19世紀中叶才由罗斯証实了这两种金属的近似性，說明它們不是一种元素并重新将鈳命名为鈮。

許多含鈮鉭的矿物和矿石是十分复杂的，并含有数量不等的鈦銻鉛特別是鉄錳等。主要的矿物是鈳鉄矿和鉭鉄矿，它們是同一类矿物的变种，前者富含鈮，后者富含鉭；其他大多数含鈮鉭的矿石均含鈮較多。

直至相当近期，鈮鉭的分析化学大多都涉及到矿物和矿石中这两种金属的測定；应用于这些复杂物质的分析方法大多是以舒勒及其合作者的工作为基础的，这些作者于1922年发现了可用单宁使鈮鉭自草酸或酒石酸絡合物中沉淀之后，曾經用了多年的時間研究这两种元素的分析化学。

近十年来，鈮鉭在工业上的重要性有了相当的增长。由于鈮具有較低的中子俘获截面和在高溫下的高强度重量比率以及与鈾燃料元素的可混用性，因而鈮适于做某些类型核子反应堆之外衬物质，例如 Dounreay 的快增值反应堆。此外，已經制出某些鈮合金在溫度 $1,000^{\circ}$ 至 $1,400^{\circ}$ 之間具有极好的强度重量比率，现实可用于噴气飞机工业，特别是做汽輪机的叶片。

鉭具有很好的抗蝕性能，它的非常稳定的表面氧化膜具有高

解电常数，因而在重型电容器上找到了重要的用途，例如应用于雷达装备上。少量钽也用于化学工业，但是由于价值高昂而阻碍它的大量应用。在温度约 $1,400^{\circ}$ 时该金属具有高强度重量比率，此种性质开拓了用以制造宇宙火箭、飞船的尖嘴以及超声飞机的部件，因为这些都是流行于短时的高温条件下。

近十年来，钽钼的分析化学随着冶金学上迅速发展和用途的增加而同时得到了发展。已经发表了许多有关的分析报告，这是不足为奇的，因此本文对于如此广泛的报告进行综述是适时的，这样分析家能更好地对赞许或反对那些进行研究并且根据其特殊需要进行慎重的选择。

普通化学

钽钼是过渡元素，因此能够产生有利于分析工作的原子价变化。两种金属的稳定价数均为五价；较低的原子价是不稳定的，目前有关的知識还是不完全的。低价的钽一般較低价的钼更不稳定且还未能用简单的还原方法自溶液中制成；而当将所谓钽酸溶液用电解还原时，则有一系列有色溶液产生，这些都是强烈的还原剂。

由于钽钼的盐类在溶液中极易水解呈白色的水和氧化物沉淀，从而给含钽钼物质的分析工作带来了严重的困难。水解作用可借形成这些金属的酒石酸、檸檬酸或草酸络合物加以抑制，或者酸性溶液中形成过氧化络合物亦可。

当在空气中加热时，金属就形成相应的五氧化物；五氧化钽为草黄色（热时），五氧化钼白色。

分解的手續

灼烧过的氧化物在无机酸中不溶解，但可用硫酸氢钾、碳酸钾或氢氧化钾熔融分解。当用水提取时，硫酸氢钾的熔融物即水解，但当用檸檬酸、酒石酸及草酸等溶液提取时，则形成澄清溶液。用含有过氧化氢的1:3硫酸提取，同样可抑制水解作用。

用碳酸鉀或氫氧化鉀熔融后的熔塊溶于水中形成鉍酸鉀及鉍酸鉀的溶液。而如果用碳酸鈉或氫氧化鈉熔融，則當用水提取時，就會生成不溶的鉍酸鈉和鉍酸鈉。

分解含鉍鉍礦物時，常採用氫氟酸，這是因為在這種條件下，稀土和礆土金屬都可作為不溶的氟化物與可溶性的鉍鉍氟化物分離。有一些礦物用這種方法處理都是很可靠的，不過鉍鉍礦以及一些其他礦物則不是這樣。有一些不易溶解的礦物有時可用氫氟酸反復處理并蒸至近干使其分解。在某些情況下，需要用硝酸和氫氟酸的混合物，用碳酸鉀在白金器皿中熔融或用氫氧化鉀在銀的，金的或鎳的容器中熔融都可以分解許多礦物包括鉍鐵礦和鉍鐵礦。對於大多數礦物的分解經常採用的溶劑是硫酸鉀和硫酸的混合物。有時用二氯化硫和氯氣的混合物，當用這種混合氣流加熱處理時，差不多所有的鉍鉍礦物都能分解，兩種金屬都成為氟化物或氧氟化物揮發，可以將蒸氣收集起來然後用硫酸蒸發處理。

鉍鉍金屬以它們對化學侵蝕的高度抵抗力為特征，除氫氟酸以外，它們不溶于任何無機酸中，即使是氫氟酸對它們的侵蝕作用也是很慢的。熔融的鹼與鉍鉍金屬的作用也頗慢。兩種金屬都易溶于硝酸氫氟酸的混合物中，這種溶解的方法被廣泛地採用着；在進行分析以前，這種溶液要用硫酸蒸至冒煙。兩種金屬的鉍屑都可用濃硫酸和硫酸鉀或硫酸鈉的混合物溶解。另一個分析金屬粉末的有用方法是於 800°C 下在氧氣中氧化，然後用鹼金屬的硫氟酸鹽或碳酸鉀熔融。

分 離

〔混染的分離〕

在鉍鉍分析的分離工作中，特別值得注意的是其他金屬尤其是鈦和鋯的大量存在會引起嚴重的困難，這是由於它們對鉍鉍的正常化學反應有顯著的影響。當鈦鉍和鉍的混合氧化物用硫氫酸鹽熔融之後用水提取時，這種干擾作用是很典型的；當鈦存在時

按其量的多少会引起铌钽部份地进入溶液，相反地如果有过量的铌尤其是钽存在时，就导致钛的部分沉淀。

硫化氢组的一些组份，其中包括铜、汞、钼和铂等，可自含酒石酸（10—15%）盐酸或硫酸（0.1—0.2N）溶液中成硫化物沉淀而与铌钽分离，当分离少量的硫化物组金属时可用锑（五硫化物）作聚集剂。沉淀反应应自冷溶液开始，结束沉淀时应为热溶液^[1,2]。锰镍钴锌等元素也可自氨性酒石酸溶液中借硫化氢沉淀与少量铌钽分离，不过较大量的铌钽必须首先经水解分离——即在稍过量盐酸存在下将酒石酸溶液煮沸水解^[1]。

二氧化硅的分离是借酒石酸或草酸溶液提取试样的硫氢酸盐熔块，铌钽溶解，二氧化硅则不溶。为了回收少量的铌或钽，（通常是）在回收二氧化硅并使其挥发之后，残渣再用硫酸氢钾熔融，用酒石酸或草酸溶液提取，然后并入主要滤液中^[3]。

铌钽和铁分离是在酒石酸溶液中通入硫化氢直至铁被还原，然后加入氯化铵和过量的氢氧化铵，再通入硫化氢，此后静置几小时待硫化铁沉降^[4]。较新的方法是使三价铁与氨基或亚氨基二乙酰醋酸螯合，在 pH12 的条件下，使铌钽于碳酸胍溶液中水解沉淀^[5]。

用水提取铌钽锆混合氧化物冷的碳酸钾熔块，可以很容易的使铌钽和锆分离^[6]。锆形成沉淀并可完全与铌分离，但与钽的分离则不完全。这个方法在作者的实验室中被用作铌锆合金中测定锆的一个预先处理的步骤。

和钨的分离经常是在用碳酸盐熔融之后进行。在水提取液中加入氨性硫酸镁氯化氨溶液，此时铌和钽形成沉淀，钨留于溶液中^[7]。钛锆和铌钽在一起，不过大部分的钛和锆可以在用硫酸镁氯化氨分离之前预先除去。如果有大量钨存在，必须重复这一个处理步骤，然后再用单宁沉淀。另一个不经常用到的方法是借钨酸钠在高浓度的钠离子溶液中溶解而铌酸钠和钽酸钠不溶解^[7]。

曾有人发表过，在乙二胺四醋酸存在下，可用氯化铵氢氧化铵使铌钽自草酸溶液中沉淀而与钛分离^[8]。当有草酸及 EDTA 存

在时，鈦形成絡合物而不沉淀。

〔水解沉淀〕

虽然水解，沉淀作用有时用于测定鈮和鈹，但更多的是用来使鈮鈹与其他元素分离。在以下几种条件下，鈮鈹盐类产生水解（沉淀）：（1）硷性溶液加入稍过量的无机酸煮沸即分解（常用盐酸），（2）硫酸氢盐的熔块用水提取时，（3）含有酒石酸絡合物的溶液加无机酸煮沸时或（4）含有草酸絡合物的溶液成氨性时^[9]。鈮酸和鈹酸的水解沉淀也可在过氯酸^[10]或盐酸亚硫酸^[11,12]介质中进行，这些方法曾結合用于合金鋼分析中作为与鉄的初步分离。用这种方法沉淀鈮和鈹可能含有磷硅錫鈦鎢和銨等杂质。自酒石酸溶液水解沉淀被广泛地用于矿物分析；典型的操作步骤是将試样用硫化氢鉀熔融，用酒石酸溶液提取，除去酸性硫化物組，在酒石酸溶液中加入盐酸煮沸使主要的鈮鈹沉淀。过滤以后，在氨性酒石酸溶液中用硫化氢沉淀鉄和其他金属的硫化物^[4]，滤液中残留的鈮和鈹用单宁沉淀回收。用水提取硫酸氢盐的熔块然后水解沉淀的实例可举大量鈮与鉻的分离为例，作者的實驗室中用这个方法进行鈮鉻合金的分析。

馬利格那克的經典法是鈮与鈹分离的最早的方法之一^[13]。这个方法是以氟鈹酸鉀及氟氧合鈮酸鉀在氟氢酸中不同的溶解度为基础的。此法目前已經过时，但它的原理仍被用来自矿石中提取鈮和鈹。

〔沉淀剂〕

要使鈮鈹达到令人滿意的分离，可能最好是应用舒勒及鮑威尔的方法，它是以用单宁自鈮鈹的草酸絡合物溶液进行分級沉淀为基础的^[14]。单宁的沉淀物是由单宁与所謂的鈮酸和鈹酸起相互的絮凝作用生成的吸附絡合物。两种絡合物都可由热的中性草酸或酒石酸溶液沉淀；不过在草酸溶液中，由于这两种金属草酸絡合物的不稳定性相对差別，它們差不多可定量地分离。鈹的沉淀（草黃色）較鈮的沉淀（朱紅色）在較高的酸度产生。在一般的分析方法中，混合氧化物的硫酸氢鉀熔块用热的草酸鉍溶液提

取，然后在煮沸的溶液中加入单宁和氯化铵使钽（黄色）或少量铌（橙色）与钽共同沉淀。在过滤洗涤之后，用稀氨水及单宁处理滤液产生橙红色沉淀。将纯黄色的沉淀部份灼烧，称 Ta_2O_5 重；其余的沉淀合并，灼烧，并如前法进行熔融和提取，再用单宁沉淀。在重复这些步骤之后，可以获得大致纯净的钽的沉淀；然后在合併起来的滤液中用氢氧化铵和单宁沉淀铌。两部份沉淀一般都含有一些钽。布纳特查亚^[15] 曾经研究过草酸浓度及 pH 对铌钽单宁络合物沉淀的影响，林和桂^[16] 曾研究过在各种有机化合物——其中包括辛可宁、马钱子硷、番木鳖硷及安替比林等存在下借单宁分离铌钽，单宁和马钱子硷的混合物是使钽沉淀并与铌分离的最好试剂。按照威尔兹的意见，当有溴酚兰指示剂存在时，钽可用单宁沉淀而铌则很难沉淀^[17]。在用氯化铵半饱和的弱酸性草酸溶液中，可借单宁沉淀使铌钽钽与锆钪钍钇铍铝以及其他一些金属分离^[6,18]。单宁沉淀作用亦可用来使铌钽与钽分离^[19]。用单宁的稀硫酸溶液浸取混合氧化物的硫酸氢盐熔块可达到这一目的，一般需要两次提取。在盐酸^[20]或硼酸氢氟酸^[21]溶液中亦可进行分离。另一种方法是借水杨酸钠与这三种金属的草酸络合物溶液反应使铌钽与钽分离^[22]，不过这种方法比单宁法差一些；生成可溶性的水杨酸氧钽（橙色），铌钽的草酸络合物不发生作用，加入氯化钙即可使铌钽与草酸钙一起沉淀。钽存于溶液中而后可用单宁沉淀回收。

铜铁灵也可用来沉淀铌和钽并可借以使铌钽与铝铬锰分离^[23]。铜铁灵沉淀一般都是在含有这些金属酒石酸或草酸络合物的稀硫酸溶液中进行，溶液温度保持在 10° 以下，以尽量减少支反应。钽钪铁以及一些其他金属也和这个试剂产生沉淀。按照马朱姆达尔及召德呼利^[24]的研究结果，可以用铜铁灵使铌和钽分离。当 pH 为 4.5 至 5.5 且 Nb:Ta 不大于 1:2 时，则铌沉淀而钽留于溶液中。

在含有酒石酸的稀盐酸溶液中，亚硒酸可使铌钽沉淀完全；反复沉淀两次可使铌钽与钽分离^[25]。铌可借此法与锆分离，而钽

与锆的分离则不够理想。这是由于一部份钽残留于溶液中，格列馬底及施奈非^[26]曾采用过此法的改进方案，在分解混合氧化物的冷熔块时，加入过氧化氢，在 100° 进行沉淀。用硝酸鉍溶液代替稀盐酸洗涤沉淀。在这些条件下，分离的特效性就获得了改进。鎢和鈳有干扰。

苯胂酸可自酸性酒石酸或草酸溶液中沉淀鉍钽；锆、鈦、鉛和錫也同时沉淀^[27]。在岩石分析中，用苯胂酸自煮沸的含有适量酒石酸和硫酸的稀盐酸中使这些金属沉淀。将溶液置于水浴上陈化，在过滤以前冷却到室温。按照伏凱及多布兰德^[28]的研究结果，苯胂酸（或碳酸氢鈉）也可用来使鉍和钽分离，自含有过氧化氢的硫酸溶液中沉淀钽。按照馬朱姆达及穆克黑尔吉^[29]所设计的分离方法，可以自含有草酸鉍的煮沸的稀硫酸溶液中选择沉淀苯胂酸鉍，然后调节滤液的 pH 至 5.0，再沉淀苯胂酸鉍。当 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 大于 1:2 时，但需要重沉淀一次。当有 EDTA 存在时，钽可以和大多数的其他离子分离，不过鈦、锆、鉛、鉍和錫是有干扰的。

氮-苯甲酰基-氮-苯胂也曾被馬朱姆达及穆克黑尔吉用来使鉍和钽分离^[30]。钽在 pH 小于 1.5 时沉淀，鉍在 pH 3.5 到 6.5 之間沉淀。二者的含量比为 1:100 时，经过两次沉淀可获得有效的分离；鈦、锆、钒酸根及鉍酸相干扰。这两个作者还曾发表过一个分离鉍、钽、鈦、锆的方法^[31]。在酸性溶液中用焦性没食子酸沉淀两次使鉍钽与其他金属分离，然后用氮-苯甲酰基-氮-苯胂使钽与鉍分离。滤液中在过氧化氢存在下，用水楊基羧肟酸测定锆，在除锆的滤液中破坏过氧化氢以后，用銅鉄灵沉淀鈦。莫歇尔及許瓦尔堡^[32]也曾发表过用氮-苯甲酰基-氮-苯胂沉淀鉍钽的方法。

在仔细地控制 pH 的情况下，水楊基羧肟酸^[33]，肉桂基羧肟酸^[34]及氮-肉桂基-氮-苯胂^[35]也曾用于鉍和钽的选择沉淀。

其他试剂包括用六次甲基四胺^[36]沉淀鉍和钽；在草酸-硫酸溶液中用桑色素和櫟精^[37]沉淀这两种金属（桑色素也被用来

分离铌和钽，此法是基于在硫酸-丙酮溶液中铌-桑色素络合物成为溶液^[38]。8-羟基氮苯^[39]也用来使铌与钽、钍、锡、锑分离，即在酒石酸铵氯化铵溶液中的 pH6 时使铌沉淀。在柠檬酸或酒石酸存在时次磷酸钠能沉淀这两种金属（当草酸铵存在时此试剂只沉淀钽）^[40]。

四次甲基二硫化氨基甲酸的二乙基钠盐及钠盐也用来分离铌和钽^[41]。这些试剂在 pH2—6 范围内与铌作用。

最近曾报告从均相溶液中用 3,3',4',5,7-五羟基黄酮沉淀铌和钽^[42]。在酸性介质中（6—9*N*）试剂 3,3',4',5,7-五羟基黄酮（二氢槲精）不沉淀铌和钽，但是当在空气存在下，煮沸时，黄酮就转变成五羟基黄酮，它就能沉淀这两种金属。锆与钼不干扰，但钍必需不存在。在含有草酸铵的硫酸溶液中首先使钽与少量铌一起沉淀，然后在较高的酸度下沉淀留在溶液中的铌。

氯化法

艾特金森^[43]等人为了克服铌钽矿物分析中各种化学分离方法所遇到的种种困难，创造了在 300° 时在过量八氯代丙烷存在下进行氯化的方法。必须除去氯化铁以避免其对氯化剂的催化分解作用。

曾经发表过在矿样中分离铌钽的方法^[44]。首先将矿石与氧化钙之类的硷混合，然后在高温下氯化（1000°C 以下）。另一个比用氯溴碘处理更为优越的方法也曾经发表过^[45]，在这个方法中，铌被选择性的氯化。此方法中氯化物选择性地转为挥发性卤化物，然后借蒸馏和冷凝与钽分离。

特来德威尔及其合作者曾发表过一个氯化法，即将样品在 500° 下，在含有四氯化碳的氯化氢气流中加热，使钽成四氯化钽与挥发性更强的铌、钼、钍、铁等氯化物分离^[46]。此法曾用于矿物分析。

也曾有人将氧化铌与氧化钽的混合物与一种卤化铝（最好是

典化鋁)置密封管中于200—400°下加热使鈮鉭分离^[47]。在除去气体产物以后,使残余物升华。由于鈮鉭卤化物的挥发性不同,借此法即可加以分离。升华温度为:氯化鈮150°,氧氯化鈮230°,溴化鈮220°,溴化鈮300°(全部为真空下之升华温度);碘化鈮540°,碘化鈮不挥发(在大气压力下)。

色层法及离子交换法

1950年至1952年間,渥德^[48]、布尔斯滔、斯温及威廉姆^[49,50]等人曾发表过一些鈮鉭相互分离以及与其他元素分离的色层法。这些方法的基础都是用含有不同浓度氢氟酸的酮溶液自纖維柱上淋洗氨性的金属氟化合物。曾有过一些改进方案^[51,52]。扼要說来即:借被丁酮饱和的水淋洗作用,可以自纖維柱上含有氟化鈹的氢氟酸溶液中有选择性地提取鈮。用10%氢氟酸洗滌柱子以滞留鈹、鈳、錫等的移动,然后用丁酮饱和的氢氟酸溶液(12%W/V)提取鈮。鮑尔奈曼^[53]曾发表过类似的方法。另一种柱色层法^[54]是基于使鈮鉭自草酸溶液中吸附于活性氧化铝上,然后在不同的pH进行淋洗。鮑格丹諾娃也曾发表过一个使鈹和鈮鉭分离的方法^[55],它是以含有丁酮的盐酸溶液自纖維柱上进行淋洗为基础的。

借在滤紙条上的分配色层法使鈮鉭相互分离以及与其他元素特别是与鈹分离的方法曾由洪特等人^[56,57]发表过,分离作用是借丁酮或甲基异丁基酮和氢氟酸的混合物使金属离子在紙条上进行上升扩散而完成的。当氢氟酸浓度約为4%V/V时,鈮鉭均在溶剂的前端,当酸的浓度降低到約为2%V/V时,只有可觉察量的鈮扩散了而鈮則几乎停留在原点。斯考特及馬吉^[58]曾采用过一个类似的方法,用稀的氢氟酸和甲基异丁基酮进行下降色层。布魯宁克斯等人^[59]曾証明借丁酮和强盐酸淋洗,可以在华特曼1号滤紙上进行微量鈮鉭草酸絡合物的分离。同样也可用半微量的纖維柱进行这一分离。这些作者也曾創造了一个在檸檬酸-檸檬酸鉀緩冲液中借紙上电泳法使微量鈮鉭(10—50微克)草酸絡

合物分离的方法^[60]。赛凯尔斯基及考特林斯卡娃^[61]的铈锆色层分离法是借磷酸三丁酯的作用将两种元素均吸附于“硅化”的硅胶柱上，然后用稀硝酸淋洗。含有放射性铈和锆的试液倾入柱中，然后用磷酸三丁酯饱和的硝酸（4.6*N*）洗涤。铈首先分离出来，然后是锆。在淋洗铈之前。在硝酸溶液中加入稀的过氧化氢可以使分离结果改善。阿历山德洛夫娜及朱莫多夫^[62]曾发表过一个有盐酸存在时在苯甲酸饱和的活性碳柱上分离铈钽草酸络合物的方法。钽留在柱上而铈进入淋洗液中。

克劳斯及莫里^[63,64]曾研究过在各种不同的盐酸氢氟酸混合物中，铈钽及其他一些金属对阴离子交换树脂（Dowex-1）的作用。他们的工作证明可借这一原理使铈和钽或锆分离以及使铈、钽、钪彼此分离。哈聚、布朗及布劳特^[65]也发表过有关铈、钽、钪、钼在不同的盐酸氢氟酸混合物中对 Dowex-1 树脂的反应。哈聚及馬許南^[66]曾經創造一个铈钽钪锆的分离方法，也是用 Dowex-1 树脂。在这个方法中，含有试样的盐酸氢氟酸混物流经交换柱，然后分别进行四次淋洗；①盐酸氢氟酸②盐酸氢氟酸氯化铵③氯化铵氢氟酸④氯化铵氟化铵调节 pH 至 5—6。各部份淋洗液分别含有钪锆；钽锡铁；铈以及钽。威尔金^[67]分离铈、钽、镨、钆、钇、铈、铁、钪、钼和钽的方法也是以类似的反应为基础的。根据卡贝尔及麦纳^[68]，当将金属溶液与盐酸及氢氟酸混合物通过 De-Acidife FF 树脂柱，然后用此盐酸及氢氟酸的混合液迅速地淋洗铈，再用氯化铵及氟化铵溶液淋洗钽几乎完全可以使小于 100 毫克的铈与钽分离。铁、钪及钼沾污铈的部份，而锡沾污钽的部份。

从草酸溶液中可进行铈及锆的阴离子交换分离^[69]。这两种金属的草酸溶液都可被 Dowex-1 树脂吸附，用盐酸草酸混合液可优先淋洗出来（首先是锆）。沙诺及谢密^[70]也曾用含过氧化氢的盐酸溶液中使锆和铈吸附在 Dowex-50W 树脂上，然后用溶液淋洗锆进行铈锆的分离。铈也曾用草酸溶液从 Amberlife 树脂淋洗出来，二价及三价金属没有影响^[71]。还曾报告使铈和钪的草

酸溶液吸附在苏联 EDEIDP(氯化物型)的阴离子交换树脂上进行分离^[72]；用氯化钠溶液淋洗时，洗出液中可得到原量的约 95% 铈及 12% 钍。剩余的钍用盐酸淋洗从树脂中除去。将铈的洗出液再循环一次可将其全部回收而只含痕量的钍。根据海尔曼^[73]，铈和钍混合氧化物的盐酸草酸溶液可先吸附在 Dowex-2 (氯化物型) 树脂上，然后用盐酸 (1M) 草酸 (0.5M) 混合物淋洗进行分离。所得铈与钍的部份都是纯的。斯毕克及豪斯梯^[74]也曾用 Dowex-1 树脂进行过铈钍的分离；用盐酸 (2M) 草酸 (0.01M) 混合液淋洗钍，用盐酸 (1M) 草酸 (0.5M) 混合液淋洗铈。此法特别推荐于痕量铈与钍以及痕量钍与铈的分离。

溶剂萃取法

溶剂萃取的方法相对地说来是简单快速的，在过去几年中，对铈钍溶剂萃取的特性曾有人进行了一些研究。

在酸性溶液中，借萃取三价铈与硫氰酸根离子所形成的橙黄色络合物而进行分离的方法是著名的。阿利马林及波德涅尔娅^[75]曾证明这一络合物可以被一系列不同的有机溶剂有选择性的萃取，其中包括有乙醚、醋酸乙酯及醋酸异戊酯、环己酮及丁酮，看来以乙醚为最好。在类似条件下可以被萃取的其他金属有铁、钼、钨和钍。在较近期内特罗依茨基^[76]曾对萃取铈硫氰酸盐络合物的过程进行了研究，他认为在特定条件下，丁醇是最好的溶剂。

用各种酮类自水溶液中萃取氟化络合物可以使铈钍和许多金属分离并可使铈钍相互分离。对于钍和铈的分离，斯蒂芬孙及黑克斯^[77]推荐用二异丙基甲酮自氢氟酸 (0.4M) 硝酸 (3.9M) 中萃取钍，不过假若要使钍与其他金属尤其是钍、锆、锡分离，则推荐用氢氟酸 (0.4M) 硫酸 (6M)。增加硫酸氢氟酸浓度可萃取铈。車尔尼霍夫等^[78,79]曾发表过使钍与钍分离，最好用环己酮自氢氟酸 (0.4M) 硫酸 (2M) 中萃取钍，因为在较低的硫酸浓度下，可以使钍尽量少地进入有机相中，加入硫酸铵亦可使钍

更好地存于水相中。在这个方法中，用含有硼酸的草酸溶液将钼自环己酮中反萃取出来。也曾有人发表过用环己酮自硫酸、硫酸铵和氟化铵溶液中萃取钼钽的方法并证明了用硫酸、硫酸铵可自有机相中将钼反抽提出来而钽不被萃取^[80]。关于钼与镍、铁、铀的分离。曾有人采用自氟化铵氢氟酸硫酸的溶液中用丁酮抽提^[81]。甲基异丁基酮（异己酮）曾被用来使大量钼钽与铀分离，即自氢氟酸硫酸氟化铵溶液中萃取。钼钽均可用过氧化氢再自有机相反萃取入水相中^[82]。用异己酮自氢氟酸硫酸溶液萃取亦曾用来使钼与铀及钍分离，当有钍及钼存在时，需进行两次萃取^[83]。钽与钼的分离亦曾采用过异己酮自氢氟酸盐酸中萃取，然后用氢氟化铵自有机相中沉淀钽，为了使钼的共萃取作用降低至最低限度，将氢氧化物的酸溶液调节至氢氟酸为 $0.9N$ 盐酸为 $2.9N$ 、再萃取一次^[84]。钼可用磷酸三丁酯自氢氟酸硫酸溶液中萃取，然后有机相加入氢氧化铵摇盪使其成钼酸沉淀回收^[85]。磷酸三丁酯亦可用以自氢氟酸溶液萃取钼。约有90%的钼被萃取，钼则几近完全地留于水相中。盐酸或硫酸存在时促使钼被萃取；温度升高时，钼的萃取率则降低^[86]。在不同的酸溶液中借各种溶剂萃取使钼与镍分离的方法曾由莫里进行过研究^[87]。最好的分离方法是用二异丁基甲醇自氢氟酸硫酸溶液萃取。钼用水自有机相中反萃取出来。莫里亦曾证实用噻吩甲酰三氟丙酮的二甲苯自含有过氧化氢的盐酸溶液中萃取钼可使钼与钽分离^[88]。

钼钽亦可用一些有机溶剂自其他的水溶液（除氟化物以外的其他溶液）中萃取出来。斯坎顿及巴洛^[89]曾证明用含有二丁基磷酸的正丁醚可自硫酸-硫酸铵-草酸溶液中定量地萃取钼。在这些条件下可被定量萃取的金属有钼、钨、钽及钼；锡及钽部份地被萃取。

盐酸亦曾用作钼钽溶剂萃取中的一种介质，但是必须注意钼酸及钽酸在这种介质中的低溶解度使这种介质的用途受到了限制。黑克斯及吉伯特^[90]曾证明二异丙基甲酮自强盐酸溶液中萃取钼几乎是定量的。用甲基二基胺的二甲苯可以自盐酸溶液中

定量萃取鈮^[91]。鈮的萃取是可以忽略的，鈮可用硝酸硫酸或稀盐酸自有机相中回收。亦曾有人用三氯化烷三苯胺自盐酸溶液萃取鈮以分离鈮鈮^[92]。用盐酸自含有五氯化鈮和五氯化鈮的甲基异丁基酮-二异丁基酮溶液中进行萃取，鈮可优先被萃取出来^[93]。回收率可达60%，若有大量氯化铁存在，回收率可增至95%左右。

阿利馬林与吉伯罗^[94]曾发表过鈮的8-羟基喹啉絡合物可以自檸檬酸或酒石酸鉍溶液（pH6—9）中用三氯甲烷、二氯乙烷、醋酸乙酯、环己酮、丁醛、正丁醇或异戊醇萃取。这些溶剂中的任一种都不能萃取鈮的絡合物，用三氯甲烷可使鈮与鈮定量地分离。鈮的絡合物不能被异戊醇萃取，因而鈮与鈮的分离（1:1000）是有可能的。也曾发表过用三氯甲烷自檸檬酸溶液（pH9.4）萃取鈮的8-羟基喹啉絡合物^[95]；鈮、鈮、鈮、鈮、鈮均留于水相中。为了避免在同样条件下可与8-羟基喹啉絡合的其他金属的干扰，需要預先进行鈮鈮的水解沉淀。

在 pH 为 3 时，自草酸鉍溶液萃取儿茶酚的絡合物，可以使鈮、鈮、鈮相互分离并与其他金属分离^[96]。用正丁醇萃取可除去鈮及鈮，鈮留于水相中。用稀硫酸萃取可自正丁醇中回收鈮。鈮鈮与鈮的分离也可在 pH 为 5 时用异戊醇^[97]自酒石酸鉍溶液中萃取鈮的銅鉄灵化合物。

測定方法

〔重量法〕

測定鈮鈮的重量法，不論其沉淀过程如何，其最終目的均固定不变地要获得五氧化物。最广泛应用的一些方法开始多是沉淀为水合氧化物、銅鉄灵化合物或是单宁絡合物。由于分离微量的鈮有困难，所以一般均使其与鈮鈮共沉淀，然后在最終产品中用过氧化物法測定鈮。

水解沉淀法曾被用于多种物质的分析。当用于矿石矿物分析时，沉淀作用多半借酒石酸溶液的水解反应，或用无机酸通常是