

稀有元素 分析化学

上册

史慧明 李玲颖 叶率官 沈含熙編

人 民 教 育 出 版 社

54.6
176
:1

稀有元素分析化学

上册

史慧明 李玲颖 編
叶率官 沈含熙

2/0579/04

人 民 教 育 出 版 社

本书可作为综合性大学化学专业分析化学专门组的教学参考书,也可供其他高等学校有关专业师生,以及生产部门、研究机关的分析人员参考。

统一书号 K13010 · 1078 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 5 $\frac{9}{16}$

序 言

稀有元素与国民經济各部門和新兴科学的联系极为密切。无论稀有元素資源的勘探、开采，稀有元素的冶炼、生产，或是稀有元素的广泛的应用，以及有关稀有元素科学研究等，都需要解决稀有元素分析化学方面的各种問題。

随着我国稀有元素分析化学科学研究及教学事业的发展，编写一本较为系統的稀有元素分析化学参考书籍显然成为一项迫切的任务。

本书內容力求保持完整的科学系統，綜合多方面的材料，适当反映我国生产实际的需要和发展，以及稀有元素分析化学領域內的現代成就。全书分上下两册出版，书中包括稀有元素分析在国民經济中的地位和作用，与分析化学有关的稀有元素地球化学基本知識，化学性質等方面的內容。对各类稀有元素的定性和定量分析都作了系統、綜合的介紹。

此书系由史慧明、李玲穎、叶率官、沈含熙等同志合編。在編写过程中承陈宗德同志給予帮助，并承戴树桂同志詳細閱讀全稿后提出許多宝貴意見，在此一并致謝。

由于編者业务水平和時間有限，錯誤、缺点定会存在，望各方面专家和讀者不吝賜教指正。

編者 一九六〇年二月

目 录

序言	vi
第一章 緒論	1
§ 1-1 稀有元素的概念及分类	1
§ 1-2 稀有元素的用途及其与国民經济发展的关系	4
稀有元素与冶金工业和机械工业的关系	4
稀有元素与原子能工业的关系	5
稀有元素与半导体电子管工业的关系	6
稀有元素与化学工业及医药工业的关系	6
§ 1-3 稀有元素分析化学的任务	7
参考資料	10
第二章 鋰、銣、鉍和鉍	12
§ 2-1 鋰、銣、鉍和鉍在自然界中的存在	12
鋰	12
銣和鉍	14
鉍	14
§ 2-2 鋰、銣、鉍和鉍及其化合物的性質	15
鋰	15
銣和鉍	16
鉍	18
§ 2-3 鋰、銣、鉍和鉍的分析化学	21
鋰、銣、鉍和鉍的定性分析	21
鋰的定量分析	22
銣和鉍的定量分析	32
鉍的定量分析	37
参考資料	52
第三章 鈦、鎢和鉛	56
§ 3-1 鈦、鎢和鉛在自然界中的存在	56
§ 3-2 鈦、鎢和鉛及其化合物的性質	58
§ 3-3 鈦、鎢和鉛的分析化学	60

07461

铀的测定	60
锆和铪的测定	69
锆和铪的分离	92
锆、铪单独含量的测定	97
参考资料	104
第四章 钒	110
§ 4-1 钒在自然界中的存在	110
§ 4-2 钒及其主要化合物的性质	111
§ 4-3 钒的分析化学	113
含钒试样的溶解	113
钒的定性鉴定	113
钒的分离与富集的方法	114
钒的定量测定	117
参考资料	126
第五章 铌和钽	128
§ 5-1 铌和钽在自然界中的分布	128
§ 5-2 铌和钽及其主要化合物的性质	129
§ 5-3 铌和钽的分析化学	130
铌和钽与其共生元素的分离	131
铌和钽的分离	134
铌和钽的测定	138
矿石及合金中铌和钽的分析	147
参考资料	151
第六章 钼和钨	154
§ 6-1 钼和钨在自然界中的分布	154
钼	154
钨	155
§ 6-2 钼和钨及其主要化合物的化学性质	155
钼和钨及其一般化合物	155
钼和钨的络合物	156
还原剂及氧化剂与钼酸盐和钨酸盐的作用	157
§ 6-3 钼的分析化学	157
矿样的溶解	157
分离方法	157
钼的测定	158

§ 6-4 錫的分析化学.....	163
矿样的溶解.....	163
分离方法.....	163
錫的测定.....	165
参考资料.....	170

第一章 緒論

在目前已知的 103 种元素中,有六十种左右属于稀有元素。由于它們在国民經济中所占的重要地位日益显著,因此,对分析化学工作者来说,熟悉稀有元素的分析化学自然是很必要的了。

在学习稀有元素分析化学之前,有必要了解一下“稀有元素”这个名詞的由来、定义、分类情况以及其用途。

§ 1-1 稀有元素的概念及分类

“稀有元素”的概念是在十九世紀中叶形成的。当时把一些很少見而且应用有限的元素称为“稀有元素”。但按現在理解的定义则不仅于此了。决定一个元素是否属于稀有元素时,至少需要考虑以下一些条件:

1. 在地壳內的蘊藏量是否很少: 这只是条件之一。譬如鐳在地壳中只占有 $1 \times 10^{-10}\%$, 列入稀有元素範圍內。但銻占 $7 \times 10^{-6}\%$, 汞占 $4 \times 10^{-5}\%$, 都比鈾($3 \times 10^{-4}\%$)还少; 銻(0.025%), 釷(0.02%)的克拉克值都比銅(0.01%), 鋅(0.005%)还大, 而一般熟知銻、汞、銅、鋅等并不属于稀有元素, 这是因为它們在自然界中較為常見。因此, 要决定一个元素是否为稀有元素, 还应考虑以下几个条件。

2. 在自然界中能否富集: 如上所述, 銻、汞、銅、鋅等元素在自然界中存在的量并不大, 但是它們常形成規模巨大的矿床。而鈾($8 \times 10^{-3}\%$)虽比鉛($1.6 \times 10^{-3}\%$)存在量大, 但由于它很少形成单独的矿物, 即使能形成单独的矿物, 也不能形成規模巨大的矿床,

故屬於稀有元素；而鉛則常常可以成单独的矿物和形成大矿床，因此屬於普通元素。

3. 提取与冶炼的难易：有些元素，譬如鈦，在自然界中存在量相当大，也能形成規模巨大的矿床，但因为在工业上冶炼鈦的問題直到最近才获得解决，并且有些类型的鈦鉄矿的选矿問題仍然是相当困难的，故至今鈦仍屬於稀有元素。

4. 稀有元素的概念因地理情况而异：例如鎢、鉬对于世界上多数国家來說是稀有的，然而在我国却是相当常見的元素，因为我国是一个丰产鎢、鉬的国家，因此，可以不將它們列入稀有元素之內。但是，为了能使学习者对这两种为我国丰产的元素的分析也有足够的了解，在本书中仍用适当篇幅予以介紹。

由此可見，稀有元素与普通元素之間並沒有絕對的界限。某一种元素在自然界中存在量少和富集程度差，固然是确定它是否屬於稀有元素的重要条件，但多数情况下，有些元素被列入“稀有元素”还往往是由于我們当时对这些元素的知識不足，沒有掌握必要的冶炼技术以进行大量生产的緣故。譬如，在上世紀末叶，鋁曾經是一种极稀有和貴重的金屬，这是因为当时还不能以工业規模来提取純鋁；但是，現在鋁已成为极为普通的元素了。因此可以肯定，今后随着生产和科学的发展，稀有元素的数目将会逐漸减少，而大部分都会轉入普通元素的行列之內。譬如，預計鎢、鉬、鈦等不久就可完成这“普通化”的过程。

关于稀有元素的分类方法，很多科学家各有不同的意見，大致可以归納为以下三大类：

1. 根据地球化学性質来分类：費尔斯曼分类法，查瓦里茨基分类法，以及戈尔德施密特分类法等；
2. 根据产状、性質、制备和应用的特点来分类；
3. 根据周期系的族来分类。

成分。

6. 放射性元素: 主要为鈾和釷, 其他如鈾、釷、鐳及鐳等也歸屬此类。原子序数在 92 以上的元素是由人工制成的放射性元素, 这些元素在自然界中还没有发现过。鈾、鐳及釷也属于人工放射性元素, 但它们究竟应列入此类还是分别列入輕稀有元素类, 高熔点稀有金屬类及稀土元素类, 都还是悬而未决的問題。

7. 鉕族元素: 鈾、鈾、鈾、鈾、鈾及鉕等。它們在自然界中有密切的共生关系, 主要存在于与超基性岩有关的岩石或砂矿中。它們的物理性質和化学性質都很类似。例如, 它們对于酸的抵抗力很强, 形成絡合物的趨勢較大。

本书原則上将按照第三种分类法即按周期系的族来分类, 但同时与第二种分类法相結合来进行分章与讲述。

§ 1-2 稀有元素的用途及其与国民 经济发展的关系

由于原子能工业, 半导体工业, 以及其他先进技术的迅速发展, 稀有元素的应用愈来愈广泛了。現在, 稀有金屬在国民經济的发展中占有极重要的位置。

稀有元素与冶金工业和机械工业的关系

鎢、鉬、鈳在战前就大量地应用在工业上了。鎢有 90% 用在鋼的冶炼方面, 主要用来做高速切削工具鋼, 使高速切削鋼在 600—650° 时还能保持着很高的硬度和耐磨性。鉬在鋼中的作用与鎢很相似, 且能增进鋼的稳定性和可鍛性。鈳主要用来做工具鋼与鋒鋼。鈳与鈳可用来做火箭及噴气飞机用的超耐热鋼的基体。不銹鋼中加入稀土金屬后能使展延性增大, 可以用来冲制成

器皿而不致裂开。鑄鉄中加入稀土金屬后可制成更好的球墨鑄鉄，比加鎂所作的球墨鑄鉄还好。生鉄中加入 0.75% 的混合稀土金屬，便可以提高生鉄的鑄造質量，改善其热鍛性、抗氧能力等。鈦在冶金工业中用处更大，合金鋼中加鈦后，耐热性和耐蝕性都获得相当大的提高。目前在飞机制造方面，机身、部件、活塞、发动机等都用鈦和鈦的合金来制造。又因鈦能耐海水的腐蝕，故在軍艦、潛艇以及船舶的制造工业上的用途也极广。在机械制造工业中，鋁青銅是制造彈簧、軸套、軸承、壓縮机等的最好材料。含 0.15—0.20% 鋳的合金鋼具有高度的机械强度，所以可用来制造防护能力强的坦克和穿甲力大的大炮。

稀有元素与原子能工业的关系

鈾在战前还未发现有多大用处，仅在玻璃工业及陶瓷工业上作着色原料使用。自从利用鈾来产生原子能后，鈾就顿时身价百倍，供不应求了，以致許多国家不惜工本从极低品位的含鈾 0.006—0.2% 的矿石中提炼鈾。目前用于原子能工业的燃料主要是鈾、鈾和钷。在原子能发电站和运输用的原子能发动机上，稀有元素起着各种不同的重大作用，如鈾和鋳可作为原子反应堆的建筑材料，金屬鈾和氧化鈾可用作原子反应堆中的中子减速剂和反射剂。鋳可用来作鈾棒保护外壳的结构材料和减速器。钷可用作原子反应堆的保护带，鋳的俘获中子的能力較大，故可用来做控制器。其他如鎢、鈰、釷等也可用来做原子反应堆的調整杆和破坏性的防护杆与防护外壳。鈾可用来做防辐射的玻璃。鋳鋼和鋳鈷合金則是原子反应堆的结构材料。鋳可用于原子反应堆的热交换器中。由于稀有金屬的特性还在不断地被发现，因此，可以断言稀有元素应用在原子能工业上还远不止这些，将来还会很快增加的。

稀有元素与半导体电子管工业的关系

鍺晶体的檢波性能被发现,并被广泛地应用于无綫电工业、半导体晶体管和雷达装置后,就立刻引起人們的极大注意。全世界鍺的产量增长得很快,从1948年生产几千磅到1957年已增至大約50吨。鎢是制造灯絲的最好原料,它的熔点为 3400° 。我国是世界上产鎢較多的国家,但解放前我国却不能自制鎢絲。解放以后由于党的正确領導,我国才有了自己的炼鎢工业,現在比头发还細得多的鎢絲也能由我国自己制造了。

鉬的熔点高达 2620° ,可用来制造电子管柵极的小鉤和X射綫管。鉬和鎢还可以配合起来制造 $1200-2000^{\circ}$ 的高温热电偶。

鋁、鈮、鎢、鈳、鈹、鈳以及稀土金屬,都是制造真空管的必要原料。鋁有吸收气体的性質,能使真空管保持高度的真空。电子管中間接加热的阳极、柵极、阴极以及一些受热部件都是用鋁制成的。

鎢的氧化物、硒化物及碲化物都具有半导体性能。鎢的用处原来并不大,但最近发现,用碲化鎢制成的半导体三极管和二极管,不但和鍺三极管有同样的性能,并且它的耐热性能比硅三极管更好。由此看来,今后鎢的应用前途是很大的。

銨和銻多用于光电池的生产和电视机、計算机以及傳真电报等工业。

稀有元素与化学工业及医药工业的关系

在很久以前鋁就用来做合成橡胶的催化剂。鋰的有机化合物为合成維生素和有机合成的重要試剂。鋰皂是飞机和坦克的优良潤滑剂。制造人造纖維所用的噴嘴就要用耐蝕性很强的鋁作材料。在用催化法制硫酸和用合成法制石油时,要用氧化鈳和氧化鈹来作催化剂。玻璃中加入銻后能吸收紫外綫,加入鐳后能吸收

紅外線，加入銻和鎢后能抗 X 射綫和抗放射性。鉛粉和氯酸鉀等氧化剂混合后就成为爆破用的无烟火药。汽油灯的紗罩是用 5% 硝酸鈦溶液浸过的人造絲制成的。据说鉅和鐳制成的原子电池既輕便又耐用，可以几年也不需充电。飞机使用化学燃料后，在 30 公里的高空飞行时，可以达到每小时 3500 公里的速度，作为这种化学燃料最有希望的是硼、鋰、鈹等的化合物。在医学上，苏联利用鋰絲来縫合血管和神經已取得了巨大的成就。草酸銻可治疗暈船症。鎘盐可治疗恶性肿瘤、風湿症和关节炎等。此外氢氧化鋰是二氧化碳的最有效吸收剂。用鈦制造的一种 X 光透視机可不需要任何电源，适宜于边远地区使用。

§ 1-3 稀有元素分析化学的任务

稀有元素与国民經济的发展有着极密切的关系。在党的社会主义建設总路綫光輝照耀下，我国在稀有元素矿产的开采和綜合利用、稀有金屬的冶炼和有关的各項科学研究方面已有很大发展。作为工业眼睛的分析工作，在这些事业的繼續发展中負有重大的責任，这也是分析工作者的光荣任务。

对一个稀有元素分析工作者来说，在业务上不仅要掌握熟練的實驗技巧，而且也应掌握有关的基本知識，譬如稀有元素的一些地球化学知識，在地壳中的存在情况以及原料的来源等等，这样才有利于主动地协助有关部门做好資源的綜合利用工作。另外，当然还要了解稀有元素的有关性質及稀有元素分析化学領域中所存在的主要問題和稀有元素分析化学的发展方向。

首先讓我們来了解一下稀有元素在地壳中富集的規律。目前已知在以下两类地形构造，即由于岩浆分异作用而产生富集的有关矿床和由于沉积作用而产生富集的有关矿床中都富含稀有元

素。但对于与变质作用有关的矿床却还研究得很少。

在与岩浆分异作用有关的矿床中有如：

1. 与超基性岩或基性岩有关的稀有金属矿床有钽铁矿、含钽钼铁矿、钼族金属的矿物等。原生的钽铁矿及钼族金属矿床都与基性岩或超基性岩有密切关系，因此应该注意在原生矿床中钼含量为 5 克/吨以上的矿样。

2. 与碱性岩有关的早期岩形成主要含有铌、钽和钽的钽铌钙钽矿，这类矿床在提炼技术上尚有一定困难。而在晚期岩浆活动所形成的矿床中往往有黄绿石、锆英石、复希金矿、铌铁矿等，它们在工业上具有一定的实用价值。故应注意含 Nb_2O_5 在 0.05% 以上和含 ZrO_2 0.3% 以上的矿样。

3. 与酸性岩(花岗岩)有关的矿床：很多花岗岩伟晶岩中常富集有很多种稀有元素矿物，譬如独居石、褐帘石、磷钇矿、锂辉石、锂云母、绿柱石、钼铁矿、铌铁矿、铯榴石等。它们都有一定的工业价值。

同属于酸性岩的气成热液矿床中，主要含有铍及钽。在花岗岩和片麻岩的石英脉中往往含有黑钨矿和绿柱石的细脉，这些矿床都具有工业价值。在黑钨矿中的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 可被 Sc^{3+} 所代替，而 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 也可被 $[\text{NbO}_4]^{3-}$ 或 $[\text{TaO}_4]^{3-}$ 所置换，以保持其原子价的平衡，故在黑钨矿中有时钽的含量可达千分之几。在硅酸盐岩中则含有铍，尤其在日光榴石和符山石中含铍量较高。

在热液矿床中富集的稀有元素主要为锂、锶、碲、镓、铟、铊、铋和稀土元素等。所形成的矿床主要为含铜黄铁矿床、碲金矿床、钨矿床及多金属矿床等。

另一大类，即由于沉积作用而富集的矿床，其一般情况如下：

在煤矿床里常含有锶，有时也含有钽。在铝土矿床中往往含有大量镓。铁矿床中有时也含有较多的锶。盐类矿床是锂和铷的

主要来源。钒钾铀矿床则是钒和铀的主要矿床。

以上所介绍的这些稀有元素,虽然在各类矿床中有富集的现象,但实际上大多数均以副产物开采,能单独成矿开采的却很少。如镓在由铝矾土炼铝时回收。锗在燃煤的烟道灰与煤气厂的废氨水中,或铅锌矿的副产品中回收。铍、钼、钨则在炼铜厂的阳极泥中回收。钛在炼钢后的高钛渣中回收。铌、钽可从提锡后的黑钨矿渣中回收。铀的主要原料是湿法炼锌的废料和焙烧铅锌铜精矿的烟尘。镱的主要原料是辉钼矿和钼精矿冶炼生产过程中的烟尘、母液、精炼钼的废泥及烟尘。铟也从冶金工厂的废料中回收。

因此,分析工作者如能掌握地球化学的一般规律,就可主动的协助有关单位寻找可利用的稀有元素资源。譬如,我们应该首先在够品位的各种非稀有元素矿床中寻找稀有元素,这就具有极大的经济价值。因此我们在鉴定稀有元素时,应该特别注意到“有无”的问题。在这里光谱的全定性及半定量分析工作具有很大的意义。

从某种产物或废渣中提制每一种稀有元素时,都必须考虑该元素在相应物质中的浓集程度、存在形式、物质成分的状态和对提取该项元素的技术加工方法掌握的程度等因素,同时,我们还必须了解各种元素在一定矿床中能加以利用的最低含量要求,而所有这些在很大程度上要依靠分析工作者来供给资料。

稀有元素分析,特别是进行矿物中稀有元素的分析,是一个比较复杂的问题。首先因为在一个矿物样品中往往含有二、三十种甚至更多的元素,在测定其中的某种元素时需要考虑它们的相互干扰。干扰元素的互相分离是相当繁复的。在矿物分析中进行一次测定之所以需要很长时间,主要就是由于分离步骤复杂繁琐的缘故。特别对那些性质很相近的元素,譬如,铌与钽,锆与铪,钽与铌,钨与钼,稀土元素,钨系元素等等,它们之间的分离工作至今尚未得到满意的解决。它们不是分离得还不够完全,就是所需的时间

太长,因此有待繼續研究与改进。其次,因稀有元素在大多数矿物中多半以次要成分存在,相对含量往往很小,有的只有万分之几或十万分之几,但这种低含量的稀有金属却可能有較高的經濟价值而不能忽視。因此,分析工作者必須掌握更多、更灵敏的測定方法以及濃集微量元素的各種技术。这个問題对稀散元素的測定将更具有特殊的意义。

簡化稀有元素分析的操作步驟,改变原有繁瑣冗长的过程,减少劳动强度以达到“快、省、准”的要求,特别是解决分析的速度問題,是目前急待解决的問題。如能系統地研究各稀有元素在試样中存在的状态及其在溶液中的各种物理化学性質,譬如若能預先知道它們在溶液中与有关絡合剂(作为掩蔽剂用)的反应情况,在各种条件下的絡合常数等数据,即可在分析試样前能动地根据試样的实际情况設計出簡易的分析步驟来,然而目前还没有这样足够可供参考的数据。也就是說,在分析化学的理論工作上还远远地落后于实际的需要,尤其是对稀有元素分析的理論研究工作更应大大加强。

显然,稀有元素分析工作还不仅限于矿产品上,而且在国民經济的各个部門中也广泛地使用着各种不同的稀有元素,因而也要求有与之相适应的分析工作。例如在冶金部門,随着尖端技术的发展,提出更多冶制超純稀有金属的要求,由此就向分析工作者提出超純物質的分析問題,常常需要測定出 10^{-5} — $10^{-9}\%$ 或更少含量的金属或非金属杂质。这就要求分析工作者能建立更多、更灵敏的方法来适应这一日益繁重的任务,我們必須满怀信心地在理論工作和最新技术方面尽快攀登世界高峰。

参考資料

- [1] O.A. 松琴娜著,唐帛銘、李进臨譯,稀有金属,1—16 頁,1958,高等教育出