

萬有文庫

第二集七百種

王雲五主編

稀有元素化學

(上)

編者 馮憲章 孫福俚

商務印書館發行

稀有元素化學
(上)

編者 顧憲成 森福憚

自然科學小叢書

稀有元素化學

(下)

編者 惲福森 惲魁宏

自然科學小叢書

王雲五主編
萬有文庫
第二集七百種
稀有元素化學
二冊
版權有所翻印必究

中華民國二十六年三月初版

港
*E六八二

編纂者

惲惲 魁福 宏森

發行人

王 雲 五
上海河南路

印刷所

商務印書館
上海河南路

發行所

商務印書館
上海及各埠

(本書校對者喻飛生)

編輯例言

(1) 吾國各大學有稀有元素化學課程者甚少，故多數之化學系學生除於普通化學及無機化學中可略得稀有元素化學知識外，至對於各稀有元素之存在，提煉法，分離法，應用，及化合物等，多不能詳悉。按現今稀有元素可供實用者甚多，故其化學頗為重要，而西文原本之稀有元素化學參考書雖多，然大抵定價甚貴，學生購置不易，則吾國稀有元素化學之編輯，實已刻不容緩；本書之輯，其意即在此。本書取材雖以擇要為主，然對於習化學者當亦不無小補也。

(2) 本書按照稀有元素在週期表上之分族或相同性質而分為十三章敘述之。

(3) 書中化學名詞及物理名詞，依照教育部所頒布者用之。教育部尚未頒布之名詞，則擇最通行或適當者用之。在吾國向無譯名者，則臆譯之。礦物名詞亦同。

(4) 述及溫度處，皆指百分溫度計之度數。

(5) 本著參考書之主要者如下：

Johnstone and Russell——The Rare Earth Industry.

C. H. Kao——Introduction to the Chemistry of the Rarer Elements.

Mellor——Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry

Roscoe and Schorlemmer——Treatise on Chemistry.

Newth——Inorganic Chemistry.

Treadwell and Hall——Analytical Chemistry

(6) 書中謬誤之處想不能免，如承海內化學家加以指正，不勝感激。

民國二十五年六月十九日編者誌。

萬有文庫

第二集七百種

總編纂者

王雲五

商務印書館發行

目錄

第一章

鋰(Lithium) 鈷(Rubidium) 鉯(Cesium)

第二章

鈹(Beryllium)

第三章

稀土金屬(Metals of the rare earths) 鈾(thorium)

第四章

鋅(Gallium) 銦(Indium) 鉍(thallium)

第五章.....一二七

鈦(Titanium) 鋯(Zirconium) 鈺(Hafnium)

第六章.....一七〇

鍺(Germanium)

第七章.....一八一

釩(Vanadium) 鈷(Columbium) 鉭(Tantalum)

第八章.....二二九

鉬(Molybdenum) 鎢(Tungsten) 鈾(Uranium)

第九章.....三〇四

硒(Selenium) 碲(Tellurium)

第十章.....三三四

鐳 (Masurium) 銻 (Rhenium)

第十一章.....三四一

鈳 (Ruthenium) 銻 (Rhodium) 鈀 (Palladium) 銱 (Osmium) 銹 (Iridium)

第十二章.....四〇一

鐳 (Radium)

第十三章.....四二〇

氦 (Helium) 氖 (Neon) 氬 (Argon) 氪 (Krypton) 氙 (Xenon)

稀有元素化學

第一章

鋰 (Lithium), Li

鉀 (Rubidium), Rb

銻 (Cesium), Cs

此三元素與鉀鈉均爲鹼金屬。

史略 一八一七年, Arfvedson 在其師 Berzelius 之實驗室於葉長石 (petalite) 中發見鋰; 西名 lithium, 其意爲石, 蓋起初祇知其存於礦石之中, 後乃知其不然。

在一八六〇年, Bunsen 與 Kirchhoff 發明分光鏡 (spectroscope) 後, 至同年五月, 卽公布銻之發見; 至翌年二月, 又有鉀之發現。鉀西名 cesium, 其意爲天藍色, 因其光譜有二條特別之藍

色線也。鉀西名 rubidium，其意爲極深紅色，因其光譜有若干紫紅色線也。

存在。(1)含鋰之礦石之緊要者如下：

黝輝石 (spodumene), $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ 約含百分之四至八 Li_2O 。

鱗雲母 (lepidolite), $3(\text{K}, \text{Li}) \text{AlSiO}_4 + 3\text{SiF}_4 + 2\text{SiO}_2$ 約含百分之四至六 Li_2O ，亦含有鉀及鉍少許。

葉長石 (petalite), $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2$ 磷鋰鋁礦 (lithiophilite), $\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 磷鋁礦 (triphyllite), $(\text{Li}, \text{Na})_3\text{PO}_4 + (\text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{PO}_4)_2$ 均含有百分之四至八 Li_2O 。

含鋰之礦石崩解，則鋰入於土壤中。由此種土壤生長之植物，即有含鋰化合物之可能。故有數處菸草、葡萄藤、甜蘿蔔 (beet-root) 等，亦含有鋰之化合物。如將此等植物燃燒成灰，則鋰成爲碳酸鋰而存於灰中。又數處礦泉中，亦含有鋰化合物。

(2) 含鉀之礦石之緊要者如下：

硼鋁鹼金礦 (rhodizite), $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Na}$ 或 K) 約含百分之

十二 R_2O

鱗雲母（見前）約含 7-2 % Rb_2O 。

鉀常與鉀鈉同存；砂金鹵石（*canalite*, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ）中亦有 $RbCl$ ，又數處礦泉中亦有鉀之化合物；又甜蘿蔔中亦常有之。

（3）含鉍礦石之最要者，為鉍榴石（*pollucite*, $H_2Cs_4Al_4(SiO_3)_9$ ）約含 30-37 % Cs_2O 。其他礦石，如鱗雲母（見前）、砂金鹵石（見前）、綠柱石（*beryl*）等，亦均含有少量之鉍；又少數礦泉中亦有之。

提煉法。

（1）由鱗雲母中提取鹼金屬法

取鱗雲母 100 克，研為粉狀，與等量之螢石（*fluorspar*, CaF_2 ）粉末混和均勻，置於鉛皿中；加 25 立方厘米之水，攪勻；再加 50 立方厘米濃硫酸，繼續攪拌，至皿中之物變成糊狀，即將鉛皿置通氣櫥（*hood*）內，或置在空氣流通處；待四氟化矽（*silicon tetrafluoride*）及氟化氫（*hydrogen*

fluoride)之烟出盡，乃將鉛皿放置沙盤上加熱，溫度大約 300° 左右；俟皿中物將乾時，換置於鐵皿中，用高溫度將其熱至乾燥。然後取出，研成粉狀，加沸水約至三升；再蒸發之，至餘約 100 立方厘米為止。濾去硫酸鈣之沈澱，將濾液靜置過夜，當有無色結晶體析出。此晶體為鉀、鈷、鉍，並含有少許鋰鹽。此初得之結晶體不純粹，須將其再溶於 100 立方厘米之水中，使再結晶；此再結晶之手續，須至在分光鏡中看不出有鉀及鋰之存在為止，則僅餘鈷與鉍之化合物。

在上得結晶體之母液內，加稍過量之氯化鉭，使硫酸鹽沈澱；再加氨水，以除去鋁。過濾，在濾液中加鹽酸，使有酸性。蒸發至乾；再加無水酒精，則氯化鋰溶於酒精中。再於此溶液中加入碳酸鈹，則鋰成碳酸鋰而沈澱。

(2) 由磷鋰礦（見前）提取鋰法

將磷鋰礦溶解於鹽酸中，再以硝酸氧化之；用鐵鹽使磷酸沈澱；乃蒸發至乾，再加熱水調和，則鋁與鋰之氯化物溶解。然後用硫化鉭令鋁沈澱，再用硫酸令過多之鉭沈澱。後再與草酸蒸發，即得草酸鋰。將草酸鋰灼熱，即得碳酸鋰。

(3) 由砂金鹵石提取鉀法

溶解砂金鹵石於熱水中，冷之，使氯化鉀結晶析出。然後過濾，將濾液蒸發，至餘原容積之三分之一，再使結晶，即得人工砂金鹵石 (artificial carnallite)，內含多量之鉀及銻（砂金鹵石中亦含有 CsCl ）。再將此人工砂金鹵石溶解於水中，加矽鉬酸 (silicomolybdic acid)，則鉀成爲 $\text{Rb}_4\text{H}_4\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$ 而沈澱。將此沈澱與氫氧化鋇或鈣之溶液同沸，則矽酸鋇或鈣及鉬酸鋇或鈣沈澱，氫氧化鉀存於溶液中，過濾，通過量之二氧化碳於濾液中，熱之，則碳酸鋇或鈣沈澱，而碳酸鉀存於溶液中。

(4) 由鉍榴石 (polucite) (見前) 提取鉍法

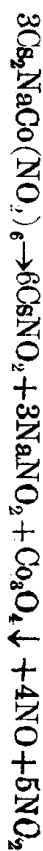
鉍榴石爲一種可溶性矽酸鹽。先將此礦石研碎，加濃鹽酸熱之，蒸發至乾，再熱至 110° ，使矽土 (silica) 脫水，得除去之。然後加三當量 ($3N$) 之鹽酸於此乾渣，調和，過濾，再於濾液中加溶於三當量鹽酸中之三氯化銻溶液，加至稍有過量，則濾液中之銻成爲 $3\text{CsCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$ 之白色結晶體而沈澱。再取此結晶體溶解於沸水中，通入硫化氫，以除去銻；濾去硫化銻，再加硝酸於濾液中，而

蒸發至乾。溶解所生之硝酸鉍於水中，加二倍之草酸而灼熱之，於是鉍成爲碳酸鉍。再將此碳酸鉍溶解於水中，濾去不潔之物，如鐵、鋁、銻等之化合物，即得純粹之碳酸鉍。

分離法

在定性分析中，銣鉍鉍與鉀鈉同爲第五屬之金屬。欲分離之（如有銻，須先除去之），可先加過氯酸（perchloric acid）於溶液中，而蒸發至發生白烟。冷之，加酒精，於是鉀鉍鉍均成過氯酸鹽而沈澱；鈉及銣則仍留於溶液中。過濾，通氯化氫於濾液中，使飽和。冷之，則一部分氯化鈉沈澱；銣仍在溶液內。蒸發此溶液於水鍋上。俟冷，徐徐加入濃硝酸，使過氯酸分解。再置於水鍋上蒸發至乾；溶解此乾渣於水中，過濾，加磷酸鈉於濾液中，則銣成爲磷酸銣而沈澱。

再加銣亞硝酸鈉（sodium cobaltinitrite, $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ），溶解於稀醋酸之溶液於上得之鉀鉍鉍之過氯酸鹽沈澱，熱之，則鉀鉍鉍均變爲亞硝酸鹽之溶液。例如：



濾去四氧化三銣，於濾液內加硝酸銣及亞硝酸鈉，使銣及鉍成爲 $\text{Rb}_2\text{NaBi}(\text{NO}_2)_6$ 及 Cs_2NaBi

(NO_2)之沈澱，於是銣銻得與鉀分離。再取此沈澱加鹽酸沸之，使其分解；再通入硫化氫，則銻可除去。

如欲將銣及銻分開，最好用三氯化銻法（見前提煉法(4)）；蓋 $3\text{CsCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$ 沈澱時，銣不沈澱也。

按氯化銣能溶於酒精及吡啶（pyridine）中；碳酸銣，磷酸銣，及氟化銣，與其他鹼金屬元素之化合物不同，不能溶解於水中。故分離銣之法，可應用此等性質。

使鉀銣與鈉銣分離，除上述用過氯酸法外，亦可用酒石酸（tartaric acid），氫氯鉍酸（hydrochlorplatinic acid），氫氟矽酸（hydrofluosilicic acid），或鈷亞硝酸鈉（sodium cobaltinitrite）使鉀銣銻沈澱，使鈉及銣仍留於溶液中。

使銣銻與鉀分離之法，除上述用硝酸鉍及亞硝酸鈉外，亦可用矽鉍酸分離之（見前提煉法(3)）；又可利用三者所成之礬在水中之溶解度不同以分離之（見前提煉法(1)）。今示其於17°時在100立方厘米水中之溶解度如下：