

内部資料
注意保存

1964

全国測試基地年会报告集

下 集

（稀有元素分析）

国 家 科 委

稀有元素矿石、矿物分析測試基地专业組

1964年9月

說 明

全国稀有元素分析测试基地第一届年会于5月31日至6月9日在北京召开，在会上宣读的论文有175篇。根据各论文报告组评议结果，属于第一类（方法比较成熟、值得推荐）的论文共有30篇（其中一篇未寄来）；属于第二类（可在局部范围内试用或为通用方法）的论文共有105篇；属于第三类（具有一定的理论或实践意义）的论文共有32篇。截至9月15日，收到第二、三类论文摘要共126篇。

根据大会“论文编审委员会”的决定，上述第一类论文均以全文出版，列入上集；第二类、第三类论文以详细摘要出版，列入下集。同时，也将这次大会上交来的专题报告一并编辑出版。

论文和摘要是由“编审委员会”指定的“责任编辑小组”负责审编的。由于时间仓促，未能将编审过程中所有问题重新提交作者修改，基本上根据原文出版，疏漏和不当之处请大家批评指正。

本报告集由中国科学院新技术局负责出版、交流。在编辑、出版过程中得到南京日报印刷厂及有关各单位张佩樺、沈瑞平、馮家积、陈耀惠、林玉南、张振輝、黃金鯤等同志的大力协助，谨此一并致谢。

編 者

1964年7月

全国稀有元素分析第一届年会

論文編审委員会

主任委員: 陈四箴

副主任委員: 郭承基、段兆庆

委員: 万 矛、王馨澤、朱子长、江邦杰、余 皓、馬光祖

梁树权、高小霞、张佩樺、曾云鶚、謝忠信

責任編輯: 万 矛、朱子长、江邦杰、吳澤霖、馬光祖、謝忠信

2005-7

目 录

专 题 报 告

1. 岩石矿物中铈钼的分出.....余皓等(1)
2. 混合型络合物在分析化学中的应用.....慈云祥(33)
3. 荧光 X 射线光谱分析.....卢云锦(48)

论 文 摘 要

1. 矿石中铈的二甲酚橙比色测定.....赵家仁等(67)
2. 硫氰酸盐比色法测定铈的改进.....刘万昌(68)
3. 矿石中微量铈的测定.....杨希贤(70)
4. 溴量法测定铈.....纪运常等(71)
5. 利用维多利亚蓝显色剂测定矿石中微量钼.....吴纯斌(73)
6. 孔雀绿光度法测定矿石中微量钼.....吴桂流等(74)
7. 丁基罗丹明 B 光度法测定矿石中微量钼.....翟秋福(76)
8. 矿石中铈和钼的比色测定.....冯家积(78)
9. 铈钼矿物中高含量钼的测定.....陈耀惠等(80)
10. 矿石中大量铈钼的测定.....吴曼君(82)
11. 高品位铈钼分离及其测定——磷酸三丁酯萃取法.....詹竹仁等(84)
12. 同位素稀释法测定含铈矿石中的锆.....王长发等(87)
13. 含钍矿石中锆的分光光度测定——钍试剂Ⅲ法.....肖书清(89)
14. 微量锆的螯合滴定.....洪水皆等(90)
15. 用磷酸二丁酯萃取锆的比色测定.....蔡在衡(92)
16. 离子交换分离钍中少量稀土及其络合滴定.....吴瑞荣(93)
17. 铝合金及镁合金中稀土总量的测定——纤维素粉柱反相分配层析法
分离.....庞叔薇等(94)
18. 微量稀土的螯合滴定.....洪水皆等(95)
19. 矿石中少量稀土总量的测定——钍试剂 I 比色法.....李顺清(97)
20. 偶氮胂Ⅲ测定少量稀土元素.....张振辉(98)
21. 利用固体 8-羟基喹啉分离钍、锆、钽中的少量稀土.....王君仁等(100)
22. 连续络合滴定独居石中的钍和稀土.....翟秋福(100)
23. 用偶氮胂酸 I 光度法测定钢中微量稀土总量.....白玉文等(102)
24. 矿石中铈的火焰分光光度测定.....李顺清(103)
25. 镁合金中铈和钽的火焰光度测定法.....汪厚基等(104)
26. 镨、钕、铈、钇及铈的吸收光谱分析.....卢国仪等(105)

27. 稀土乙酸盐絡合物的吸收光谱研究	卢国仪等 (106)
28. 微量铈的几种分离与测定方法的比較	张菊芬等 (107)
29. 矿石岩石中铍的比色测定——铝试剂比色法	李寿增等 (108)
30. 以二甲酚橙、过氧化氢分光光度法测定矿石中微量的鈦	史慧明等 (110)
31. 苯茚酮比色法测定微量锆 (应用于鉛鋅矿炉渣及烟尘)	蒋名琨 (111)
32. 用二甲苯酚橙分光光度法测定錒	史慧明等 (113)
33. 錫石中銅的比色测定	陈淑海等 (114)
34. 罗丹明丁酯光度法测定銅	阮萍萍等 (115)
35. 結晶紫法测定鈰	邓兴桐 (117)
36. 放射性沉淀法测定矿石中微量鈰	杨靜勤 (119)
37. 銅阳极泥中硒的电紙层析	左宗杞等 (120)
38. 硒和碲的特效离子交換纖維素紙层析	高家隆等 (121)
39. 丁基罗丹明 B 测定微量碲	张振輝 (123)
40. 岩石中微量硒、碲的分离和测定	魯文泉等 (125)
41. 矿石中銻的比色测定	林建蒲 (126)
42. 鉬精矿中銻的测定	吳季高 (127)
43. 矿石中微量銻的测定	郑荣希等 (129)
44. 矿石中微量鎢的萃取比色测定	陈耀惠等 (130)
45. 应用氯化 6, 7-二羥基-2, 4-二苯基苯并吡喃比色测定微量鎢	张 帆等 (131)
46. 鉬与邻苯二酚紫絡合物及其在鉬的分析化学上的应用	张 帆等 (134)
47. 对-二甲胺基苯基噻吩分光光度法测定微量鉬	沈含熙等 (137)
48. 应用銅离子催化鉬与硫氰酸盐反应比色测定鉬	赵国鈞 (138)
49. 矿石中鈳的比色测定	林玉南 (139)
50. 稀土氯化物溶液中鈣和鋇的火焰光度测定法	汪厚基等 (140)
51. 金属鋇中微量鈣的离子交换分离与测定	曹善芬 (141)
52. 直接分光光度法测定金	吳精如 (143)
53. 矿石中金的测定	罗长生 (144)
54. 矿石中金的比色测定	紀运常等 (146)
55. 玫瑰紅比色法测定金的条件試驗	罗若雷 (148)
56. 同位素稀釋法测定矿石中的銀	王长发 (151)
57. 銀的比色测定	吳扬威 (152)
58. 矿石中銀的比色测定	郭繼荣等 (153)
59. 矿物岩石中銀的容量法测定	王金甫等 (155)
60. 矿石中微克量鉑的化学法测定	徐紀宏等 (156)
61. 貴金属分析 (I)——試金分析中取样問題的探討	王繼武 (158)
62. 貴金属分析 (II)——矿石中微克量鉑鈱之比色测定	王繼武 (159)
63. 矿石中鉑鈱的連續测定	吳精如等 (161)
64. 矿石中微量鉑与鈱的連續测定	罗长生 (163)
65. 矿石中痕量鈱的测定	周振鐸 (165)

66. 氯化亚锡分光光度法联合测定铂铈·····	賽启龙等 (166)
67. 鉛聚集火試金法測定岩石中的鉍·····	伍鉄鉞等 (167)
68. 鉍鉍合金中鉍的容量法測定·····	賽启龙等 (168)
69. 矿石中鉍的測定·····	沈慧君 (169)
70. 岩石和矿石中钒与鉍的化学分析·····	林玉南等 (171)
71. 綠柱石快速全分析·····	丁玉明等 (173)
72. 綠柱石的全分析·····	林建蒲 (174)
73. 黃綠石-細晶石族矿物的系統全分析·····	张 靜等 (176)
74. 鋯英石全分析·····	田淑貴 (178)
75. 独居石全分析·····	李錫安 (181)
76. 柘榴子石全分析·····	李錫安 (185)
77. 单矿物微量分析·····	金秉慧 (187)
78. 若干鉍鉍矿物的物相分析法·····	毕忠彬等 (188)
79. 稀土矿物相分析方法研究·····	唐肖玫等 (190)
80. 鉍的极譜研究·····	夏誦嫻等 (191)
81. 輝鉍矿和岩石中鉍的极譜測定·····	王 亮 (192)
82. 鉍矿物及其冶炼中間产品中鉛鉍鎢的連續极譜測定·····	杨文彬 (193)
83. 金銀合粒中銀的极譜法測定·····	卢巽珍等 (194)
84. 鎢的交流示波极譜滴定法·····	高 鴻等 (195)
85. 矿石中微量硒的示波极譜測定·····	彭士宣 (196)
86. 矿石中微量碲的示波极譜測定·····	彭士宣 (197)
87. 硒的方波极譜測定·····	卢巽珍等 (198)
88. 矿石矿物中鉍鉍的光譜法測定·····	吳景鉢 (199)
89. 岩石中少量鉍鉍的光譜化学測定·····	来宝寬等 (201)
90. 矿石中鉍鉍的光譜測定法·····	刘进鎬 (202)
91. 用水平电弧对矿物岩石中的鋳、鉛进行光譜定量測定·····	单永健 (203)
92. 某种鎳基高温合金中鋳的光譜分析·····	李晶茹等 (204)
93. 稀土元素的光譜定量測定——独居石中鋳、銻、鐮、釷、 釷、釷·····	单永健等 (205)
94. 矿物岩石中少量鋳、銻、釷的光譜測定·····	陈大康 (206)
95. 稀土元素及釷的光譜化学定量法·····	杨琮章等 (207)
96. 稀土混合物中单元素及釷、釷的光譜測定·····	鍾学宜 (210)
97. 黑鎢矿及綠柱石中釷的光譜測定·····	杨琮章 (212)
98. 煤灰中釷的光譜分析·····	王道粹 (214)
99. 不同矿石矿物中釷的光譜定量測定·····	袁玄暉 (216)
100. 綠柱石选矿研究中釷的光譜定量分析·····	馬志坤等 (217)
101. 光譜法測定矿石中低、中、高含量的釷·····	吳重华等 (219)
102. 釷浸出渣中釷的光譜測定·····	陈少文等 (220)
103. 用双电弧法在矿石中測定痕量易揮发元素的光譜分析·····	吳重华 (222)

104. 关于利用固相化学反应以提高光谱分析某些稀有分散元素灵敏度的

- 研究.....梁 造 (224)
105. 矿石中铈的光谱测定.....徐德元 (225)
106. 矿石中铟的光谱测定法.....梁 造 (227)
107. 铅铋矿中铈的光谱测定.....潘亚龙 (228)
108. 矿石中铈的光谱测定.....徐德元 (230)
109. 卤水中铷铯钽的光谱定量分析.....馬怡載等 (231)
110. 卤水中微量铯的光谱定量分析.....馬怡載等 (233)
111. 伟晶岩中铷、铯、钽的光谱测定.....陈隆懋 (234)
112. 矿石中铷铯的光谱定量分析.....何长一等 (235)
113. 褐钨钨矿中若干少量元素的光谱定量测定.....蔣惠鍾等 (237)
114. 純稀土氧化物中稀土杂质的光谱定量分析.....潘凤仪等 (238)
115. 五氧化二铌中杂质元素的光谱测定法.....荆孝福等 (248)
116. 氧化铌中杂质的光谱测定.....李俊豪等 (249)
117. 氧化铍中硅、铝、铅、镁、钙的光谱测定.....湯湛清等 (251)
118. 螢光 X-射线光谱分析的灵敏度.....卢云錦等 (254)
119. 铌铁矿单矿物中铌的一次发射 X-射线光谱分析.....徐子培 (256)
120. 铌钽混合氧化物中铌钽的螢光 X-射线光谱定量测定.....梁国立等 (258)
121. 铌钽矿物中铌钽的螢光 X-射线光谱稀释法的测定.....王德恭 (259)
122. 矿石、矿物中铌与钽的化学—螢光 X-射线光谱的定量测定.....来宝宽等 (260)
123. 高純金属钽粉和五氧化二钽粉中铌和五氧化二铌的 X 光光谱
测定.....馬光弟 (262)
124. 矿石与矿物中铈的螢光 X-射线光谱快速测定.....馬光祖等 (263)
125. 鋯英石中鋯、鈦的螢光 X-射线光谱定量测定.....鄧梁恆等 (264)
126. 混合稀土氧化物的螢光 X-射线光谱分析中某些问题的研究.....謝忠信等 (265)

岩石矿物中铌钽的分出

(“岩石矿物中铌钽化学分离分析方法研究”中第一专题)

余 皓 江邦杰 燕金寿 范本豪

(中国科学院地质研究所)

一、方法建立的经过与铌钽胶体脱水理论分析

(一) 引言

在1958年我所中心分析室改革硅酸盐岩石快速全分析时,曾提及氟氢酸分解岩石继加高氯酸去氟脱水后,其中不溶物可能有钨、锡、锑、铌和钽五种氧化物(WO_3 , SnO_2 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5)¹⁾, 因此考虑可采用氟氢酸溶解铌钽, 经高氯酸脱水, 初步取出铌钽含量, 供分析测量之用。到了1959年曾试用上述溶样法结合马尔济斯(Marzys)分光测量铌钽法²⁾, 进行了一些条件实验与样品分析³⁾, 其中有一组光谱纯 Nb_2O_5 及 Ta_2O_5 经氟氢酸溶解, 高氯酸蒸干脱水回收实验数据列入下表:

试 样	取重(毫克)	回收(毫克)	失量(毫克)
Ta_2O_5	50	49.35	0.65
Nb_2O_5	50	49.70	0.30

钽回收为98.7%, 铌回收为99.4%, 看来初步结果尚好, 但仍有少量铌钽丢失。因此试样中微量铌钽的分出就遇到困难。由于分离困难更胜于测定上的困难, 因而对岩石矿物中铌钽分出的方法研究就成为关键的问题。

(二) 铌钽分离的困难与关键

找出存在问题的困难事实及存在问题的关键所在, 就能想出解决问题的办法。兹就五个方面来谈谈这一问题。

- 1) 中国科学院地质研究所, 硅酸盐岩石快速全分析 (载见化学通报 1958, 10—12期 1958)。
- 2) Marzys, Simultaneous absorption metric determination of tantalum and niobium in ores. The Analyst, p. 194, Vol. 80, 1955.
- 3) 中国科学院地质研究所中心室前铌钽小组张本美等, 铌钽分光比色分析法初步小结 1960 (未发表)。

1. 鈦、鈮、鉭的分离

鈮鉭分离必須首先去鈦。在岩石矿物中三者常常共生，具体到化学分析技术上就感到鈦、鈮、鉭相互分开是有困难的。譬如用高氯酸法分离鈮鉭，若有大量鈦共存时，总有少量鈮鉭不能沉出¹⁾（正如有0.2% ZrO_2 存在时可以防止0.3% TiO_2 的水解一样²⁾）。早期提出水杨酸去鈦是最好的方法，在pH3—4，水杨酸和鈦生成可溶性黃色絡合物，而鈮鉭則生成沉淀；有鈮鉭共存时，水杨酸的作用就減弱了，我們做了这样試驗，如表1所示。

表1 水楊酸除鈦試驗

試 驗 組 別	濾液測得 TiO_2 (毫克)
Ti-Nb-Ta組 10毫克 Nb_2O_5 + 10毫克 Ta_2O_5 + 5毫克 TiO_2	3.75
Ti-Nb組 10毫克 Nb_2O_5 + 5毫克 TiO_2	3.05
Ti-Ta組 10毫克 Ta_2O_5 + 5毫克 TiO_2	4.40

数据說明在 Ti-Nb-Ta, Ti-Nb, Ti-Ta, 三个混合液中，分別加水杨酸去鈦，測量濾液中 TiO_2 不能全部回收，有一部分鈦仍被鈮鉭沉淀吸附。

第二个去鈦观察試驗。在硫酸中分別加 H_2O_2 然后用氨水中和以溴酚藍 (Bromothymol blue) 为指示剂，煮沸，此刻鈦溶解，鈮鉭沉出，此法用于鈦鈮鉭混合液試驗时，則分离程度較水杨酸法更差。

第三个鈮鉭分离观察試驗，在低浓度硫酸中加氨水至近中性，快速加大量 $(NH_4)_2CO_3$ ，同样一份溶液加过量的 Na_2CO_3 ，此刻 pH 均大于12，煮沸，鈮不沉出而鉭沉淀。若把鈮鉭混合液复試，則鈮受鉭的干扰一部分又生成沉淀。

其次利用 $[H_2O_2 + KOH]$, KOH 及 NaOH 对鈮鉭溶液的分別反应，試驗指出，鈮不沉出而鉭沉出，同样若把鈮鉭混合到一起复試，鈮又大量沉出与鉭难以分开。

此外有人使用席勒(Schoeller)法³⁾，在酒石酸鉍介质中用丹宁沉淀法分离鈦、鈮、鉭的試驗指出，各个沉淀完全的 pH 值为 $Ta > pH2.5$, $Nb > pH3$, $Ti > pH4$ ，由此可見鉭鈮分不干淨，鈦鈮也分不干淨。

人所熟知的馬里納克 (Marignac) 法利用 K_2TaF_7 与 K_2NbOF_5 不同溶解度来分开，但仍是分不干淨的，而且 K_2TiF_6 和 K_2NbOF_5 更不易分离。

还有使用抗坏血酸⁴⁾，磺酸水杨酸 (Sulfosalicylic acid, $C_7H_5O_6S \cdot 2H_2O$ ，作为去鈦剂，其效果均与前述情况相似。

由于以上試驗事实表明鈦、鈮、鉭分离問題是困难的，因此多年来就形成一个历史

1) 本文“高氯酸去鈦試驗”，也証实了这一现象。

2) Hillebrand, 載于 Bull., 422, U.S.Ged. Surv., 136.

3) W.R.Schoeller, Analyst, 57(1932), 750.

4) 在鈮，鉭中加入鈦，加 0.5 克抗坏血酸，用氨水沉淀，过滤，检查濾液結果：使用 Nb_2O_5 20 毫克者，丢失 0.3 毫克 Nb_2O_5 ，使用 Ta_2O_5 9.05 毫克者丢失 0.1 毫克 Ta_2O_5 。

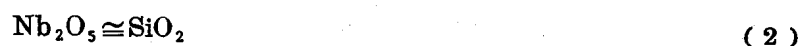
传统观点：当鈦、鈮、鉭独立存在时各具个性，一經混合就“个性丧失”¹⁾，并提出鈦、鈮、鉭的化合物是类质同象的，化学性质是近似的，而鈮鉭离子半径大小 ($\text{Nb}^{5+} 0.69\text{\AA}$; $\text{Ta}^{5+} 0.68\text{\AA}$) 又几乎是一致的三个原因来佐证这观点。席勒 (Schoeller) 等人并将这一观点引伸到 W-Ti, W-Nb, W-Zr 等分离問題上来²⁾。

化学元素是依据其原子正电荷来决定其个性的，仅就鈦、鈮、鉭难以分开的表面现象不能称謂个性丧失，只能說对鈮鉭化学本质的認識还不清楚。这一困难是事实，必需承认，还必需仔細分析而又要慎重对待。

2. 找出鈦、鈮、鉭胶体性质变化的本质

鈮鉭在許多酸碱介质中极容易胶化而析出白色无定形的胶体沉淀。如热硫酸能溶解 Ta_2O_5 及 Nb_2O_5 ，但一經稀释，即发生胶体沉淀；用 KOH 熔融鈮鉭以水浸出，若時間过久，同样有白色混浊现象。当 Ti^{4+} 的溶液到了 pH1.5 以上即开始水解胶化，若加热則更甚。易于胶化的普遍现象决定于鈦、鈮、鉭的本性：

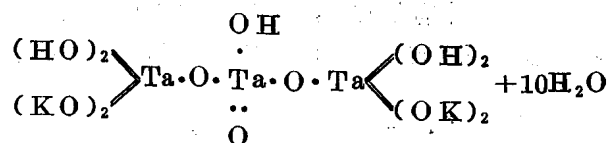
(1) 鈦、鈮、鉭含水氧化物都是微酸性的，其酸度大小如下：



(1) 式說明鈮酸与鉭酸的微弱程度和碳酸近似，碳酸能使鉭酸胶体溶液 (Sol solution) 沉淀，但不能使鈮酸胶体溶液立即沉淀。(2) 式說明鈮酸与硅酸近似，硅酸亦为易于胶化的弱酸，应可理解到鈮酸鉭酸和硅酸之間的本性有极大的类似性。通过(3)式比較可以推知，鈮酸酸性强于鈦酸和鉭酸。鈦、鈮、鉭三酸的微酸性引起自身胶化乃是它們物理化学本性的表现。

(2) 由于自代换性，增大分子量引起胶化。如正鉭酸 (H_3TaO_4)，其中四个氧能被四个 TaO_4^{3-} 基所置换生成五鉭酸 ($\text{H}_7[\text{Ta}(\text{TaO}_4)_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$)，其中 H_7 能被 K_7 , Li_7 , Na_7 所代换生成盐。此外，其中四个氧又可被其它酸基代换形成杂多酸，造成分离上的困难。又如在浓硫酸中正鈮酸 (H_3NbO_4)，正鉭酸 (H_3TaO_4)，其中四个氧可被四个双氧基 ($-\text{O}-\text{O}-$) 代换生成过氧鈮酸 (H_3NbO_8) 及过氧鉭酸 (H_3TaO_8)，成为暫时的溶液状态。

由于減水縮合引起胶化。如三鉭酸鉀的分子式为 $\text{K}_4\text{HTa}_3\text{O}_8 \cdot 12.32 \text{H}_2\text{O}$ ，其結構式为³⁾：

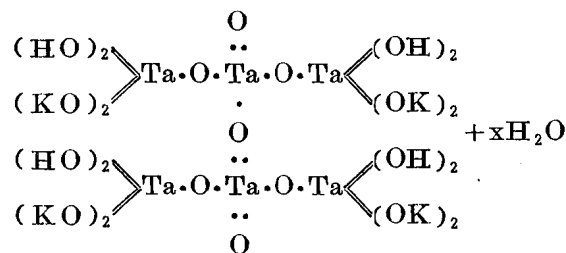


1) Crooks, "Loss of Individuality", 1905.

2) A.R.Powell, W.R.Schoeller and C.John, Analyst, 60(1935), 506.

3) J.W.Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, p. 902, Vol.IX, 1933.

二个三鉬酸鉀通过減水縮合作用变为六鉬酸鉀:



減水越多, 分子量越增大, 越易起胶化作用。

(3) 在低浓度 F^- 溶液中水解 K_2NbF_7 及 K_2TaF_7 的試驗。

K_2TaF_7 加水煮沸能生成胶体状白色四鉬氧氟酸鉀 ($\text{Ta}_4\text{O}_5\text{F}_{14}$) K_4 沉淀, 而 K_2NbF_7 則溶解, 但此种反应必需在含有适当少量氟氢酸溶液中进行, 可是氟氢酸太多則会增加 K_2TaF_7 的溶解度, 过少則鉬鉬分离不清。我們采用三种不同浓度的 KHF_2 及 HF 作为洗液, 滤紙上部的沉淀測鉬量, 滤液中則測鉬的含量, 結果如表 2 所示。

表 2 用 KHF_2 为洗液的 K_2NbF_7 及 K_2TaF_7 分离試驗結果

Nb (克) (作成 K_2NbF_7 的形式)	Ta (克) (作成 K_2TaF_7 的形式)	滤紙上沉淀含 Nb (毫克)	滤 液 中 含 Ta (毫克)	洗 液 KHF_2 %
0.01100	0.01085	0.20	1.12	5.0
0.01010	0.01660	0.40	缺	1.0
0.01035	0.01700	1.00	缺	0.1

註: KHF_2 5 % $\cong$ pH2.5, KHF_2 1 % $\cong$ pH3, KHF_2 0.1 % $\cong$ pH5。

表 3 用 HF 为洗液的 K_2TaF_7 及 K_2NbF_7 的分离試驗結果

Nb (克) (成 K_2NbF_7 的 形式)	Ta (克) (成 K_2TaF_7 的 形式)	滤紙上沉淀含 Nb (毫克)	滤 液 中 含 Ta (毫克)	洗 液 HF %
0.00900	0.01040	0.7	7.8	0.2
0.01135	0.01095	3.0	2.4	0.1
0.00995	0.01170	4.0	0.0	0.02

註: HF 0.2 % $\cong$ pH2, HF 0.1 % $\cong$ pH3, HF 0.02 % $\cong$ pH5。

从以上两个試驗看出, 沉淀中有鉬有鉬, 滤液中也有鉬有鉬, 即使在有 F^- 溶液中, 如其浓度太稀, 鉬鉬也要水解而生成胶体。可见鉬鉬以易成胶体状态为其特性。

3. 鉬鉬真溶液的制备

前述試驗中表明, 鉬、鉬在浓硫酸、 H_2O_2 、碳酸鉬、碳酸鉀等溶液的溶解状态中, 加热或碱度稍有改变, 又或二者混合即自行析出胶体, 均无持久性。

只有鉬氧酸根 (TaO_4^{3-})、鉬氧酸根 (NbO_4^{3-}) 及鉬氟酸根 (TaF_6^{3-} , TaF_6^{2-} 等)、鉬氟酸根 (NbF_6^{3-} , NbF_6^{2-} , NbOF_5^{2-} , NbOF_5^{3-} 等) 才算离子溶液, 因此可用两种方

法制备真溶液。

(1) 把铌钽氧化物溶在 KOH 中, 生成六铌酸钾 ($K_8Ta_6O_{19} \cdot xH_2O$) 及六铌酸钾 ($K_8Nb_6O_{19} \cdot xH_2O$)。这些盐能溶于高碱度溶液中, 但时间过久或使酸度 $< pH10$ 钽盐即首先开始生成白色凝胶¹⁾。可见即使在碱液中也只能是暂时的真溶液, 或称为半真溶液。用碱液提取铌酸钾、钽酸钾后残留在滤纸上仍有铌钽提取不出, 为表 4 试验数据所证明。如果是真溶液, 滤纸上应无铌钽存留或含量极少。碱熔剂加 SiO_2 组和不加 SiO_2 组, 试验结果均一样。

表 4 碱熔铌钽检查沉淀滤液的试验结果

Ta ₂ O ₅ (微克)	Nb ₂ O ₅ (微克)	Na ₂ O ₂ (克)	KOH (克)	SiO ₂ (克)	Ta ₂ O ₅		Nb ₂ O ₅	
					滤纸上	滤液中	滤纸上	滤液中
100	100	0.5	2.0	0.5	56	38	20	85
100	100	0.5	2.0	—	30	60	60	45
100	100	—	2.0	1.5	38	58	50	40
100	100	—	2.0	0.5	38	48	40	55

(2) 把铌钽溶在浓度足够的氟氢酸溶液中, 才是真溶液, 因为铌钽离开 F^- 离子即开始水解和胶化, 由下面实验所证明。利用 H_3BO_3 与 F^- 络合为 BF_4^- , 则 TaF_7^{2-} 、 NbF_7^{2-} 即或快或慢地发生水解:

Nb_2O_5 及 Ta_2O_5 各 200 毫克分别存在于 0.2% 的 HF 中, 加饱和 H_3BO_3 水, 10 分钟后即开始浑浊, 加大过量硼酸后铌亦开始胶化。这种胶化现象影响到消光测量数据。

以六份 500 微克 Nb_2O_5 (1% HF), 各放在 6 个 Pt 坩埚中, 加入 20 毫克 KF, 用 2 毫升水取出, 加饱和 H_3BO_3 水 2 毫升, 分别先后放置不同时间, 用 KSCN 及乙醚萃取法进行比色测量, 放置愈久, 消光值越下降。

表 5 加硼酸去 F^- 使铌生成胶体对消光的影响

实验编号	Nb ₂ O ₅ /15 毫升乙醚 含量 (微克)	放置时间	消光值	现象
1	500	5 分钟	0.435	清
2	500	1 小时	0.440	微浑
3	500	2 小时	0.420	油
4	500	3 小时	0.385	油
5	500	4 小时	0.380	油
6	500	12 小时	0.200	油

这一试验引起我们注意, 即当铌钽共存时测量铌或钽互相间干扰的问题。

化学分析上用的溶液, 必需是离子的或单分子的才有均一性。胶体溶液总是纷乱的, 并且影响已存在的其它离子的浓度。

由此可见, 只能在 HF 溶液中, 铌钽才是真溶液。

1) 作者于 1959 年曾以 KOH + Ta₂O₅ 在银坩埚中熔融以水取出, 其 pH > 13, 立即以 H₂SO₄ (1:1) 调节, 刚达 pH = 10 即生沉淀。

4. 用HF溶解鉬鉍时挥发性的問題

已知 $[\text{NH}_4\text{F} + \text{Ta}_2\text{O}_5]$ 烧灼后, 鉍飞失严重, 因此怀疑鉬鉍在氟氢酸介质中蒸干后加高氯酸脱水之时是否飞失, 通过回收試驗証明是不丢失的。

表 6 鉍加 HF 蒸干試驗

Ta_2O_5 加入量 (毫克)	处 理 状 态	回收 Ta_2O_5 (毫克)
9.10	加HF溶解后不蒸干加 HClO_4 脱水	9.20
23.70	加HF溶解后蒸干一次加 HClO_4 脱水	23.90

表 7 鉬加 HF 蒸干試驗

Nb_2O_5 加入 量 (毫克)	处 理 状 态	回 收 (毫克)
11.50	加HF一次蒸干	11.70
9.90	加HF二次蒸干	9.80
9.10	加HF三次蒸干	9.30

我們还作了微克数量級鉬鉍的飞失試驗也都証明鉬鉍不丢失。同样作了鉍加HF蒸干回收試驗, 也是不飞失的 (50毫克 TiO_2 回收 50.10 毫克; 1 毫克 TiO_2 回收 1.05 毫克)。

在 HF 中有水有阳离子情况下, 鉬鉍只能成为絡阴离子 NbF_6^{3-} 、 TaF_6^{3-} 的酸或离子盐, 很难成为分子状态挥发出去。只有在干灼无水环境中 NbF_5 , TaF_5 才易于挥发, 但二者遇水分解速度极快, 在跑失之前已为空气中水汽水化为 NbOF_3^- 及 $\text{Ta}_4\text{O}_{14}\text{F}_{14}^{4+}$ 的絡阴离子了。

$[\text{NH}_4\text{F} + \text{Ta}_2\text{O}_5]$ 在 500—600°C 灼烧回收实验, 使用 Ta_2O_5 60.30 毫克回收 46.15 毫克, 挥发掉 23.5%。同样 $[\text{NH}_4\text{F} + \text{Nb}_2\text{O}_5]$ 在 500—600°C 露空灼烧回收实验, 使用 Nb_2O_5 51.00 毫克者, 回收 51.00 毫克, 可见鉬是不飞失的。如果用 HF 溶解鉬鉍, 于常温下蒸干而后在馬弗炉中于 700°C 灼烧, 則 Ta_2O_5 21.10 毫克回收 18.80 毫克, 同样挥发严重, Nb_2O_5 106.35 毫克回收 105.45 毫克亦微有挥发。

5. 鉬鉍酸水解分离的不完全性

一般在盐酸或硫酸水溶液中用水解法分离鉬鉍, 此刻若有 Ti, Zr, W 存在則这些元素也要被带下, 多次滤集加紙浆也难防止穿滤, 滤液中少量鉬鉍使用丹宁富集可有一定效果。但丹宁也吸附 Ti, W, 杂质难除¹⁾。另外在 10% HCl 中用銅鉄試剂沉淀鉬鉍, 則 Ti, Zr, Hf, Mo, W 等共沉淀的杂质更多了; 此外有用高氯酸水解鉬鉍, 过滤时大部分留在滤紙上, 小部分穿入滤液中, 再用苯腠酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ASO}_3\text{H}_3$) 作为补充沉淀剂²⁾, 收回滤液中鉬鉍。这些方法既不能使鉬鉍与干扰元素完全分离, 又难保証微量鉬

1) W.R.Schoeller and H.W.Webb, Analyst, 54, 704, 1929.

2) 见 A.M.戴莫夫著“矿石与金属的工业分析”下册, 168頁, 1949.

鉬的完全回收。此处所引出的高氯酸法还只是一种粗糙的单纯操作过程，尚有待采取改进提高的措施。

综上所述，分离铌钼关键在于解决以下两个问题：

(1) 防止胶化，保持铌钼为离子溶液必需溶在 HF 介质中，这就需要配备一套铌及塑料的分析工具。

(2) 控制铌钼酸胶体脱水颗粒大小，以免穿滤丢失。

(三) 高氯酸对铌钼酸胶体脱水颗粒大小的控制

根据我们的工作经验，采用氟氢酸溶样，高氯酸脱水法，使铌钼酸胶体脱水分出是有优点的，因为浓热高氯酸不溶解铌钼氧化物，只起脱水分出胶粒的作用（和浓热硫酸起溶解作用相区别）。加水稀释时胶粒复水（Rehydration）作用缓慢，已形成的较粗颗粒易趋稳定（和盐酸稀释后易起复水作用相区别），容易过滤，漏失亦不甚严重，只要把少量极细颗粒的铌钼变为较大的粗粒，穿滤现象就解决了。

为了控制颗粒大小，首先要了解铌钼胶粒的实际大小，胶粒脱水理论以及前人脱水试验的事实，而后提出改进脱水技术达到颗粒增大的效果，并以实验数据加以证明。

1. 利用斯托凯斯（Stokes）沉降公式计算铌钼胶粒大小

计算方程式的由来：分三步导出：

第一步：求运动胶粒最大恒速 V_m 。

一个静止质点，当受重力下落时，通过介质所受的阻力大小与当时速度的快慢成比例，设向下力为“+”，向上力为“-”，则这个质点的运动方程为：

$$\frac{d^2x}{dt^2} = g - kv \quad (1)$$

由于落体向下，(1)式中速度 V 是“+”的，阻力向上所以 kv 又是“-”的。

令 $\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{dv}{dt}$ 置换(1)式，则

$$\frac{dv}{dt} = g - kv \text{ 化简归项，则}$$

$$\frac{dv}{g - kv} = dt \quad (2)$$

把(2)式化为 $-\frac{1}{k} \int \frac{d(g - kv)}{(g - kv)} = \int dt$ 可积分得

$$\log(g - kv) = -kt + C_1 \quad (3)$$

当 $t=0$ ，则 $v=0$ 于是 $\log g = C_1$ 代入(3)式，则

$$\log(g - kv) = -kt + \log g \text{ 归项得}$$

$$v = \frac{g}{k}(1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

当 $t = \infty$, 则 v 可当作最大恆速 V_m , 因此

$$V_m = \frac{g}{k} \quad (5)$$

第二步: 求諸力的平衡式。

如果在 $V_m = \frac{g}{k}$ 中的 g 代表来自不同方向作用力的总力 (Resultant force) 用 F 表示, 同时換 k 为 K , 則得:

$$KV_m = F \quad \text{移項}$$

$$F - KV_m = 0 \quad (6)$$

(6) 式就表示力的平衡, 并表示当作用力克服了阻力以后, 运动质点就按最大恆速 V_m 前进, 达到最大恆速的时间, 一般是很快的。故这个公式的应用具有良好的实际意义, 把(6)式写成:

$$V_m = \frac{F}{K} \quad (7)$$

第三步: 从(7)式导出胶粒沉降方程式。

在 $KV_m = F$ 中, 斯托凱斯¹⁾已推导出:

(1) $K = 6\pi\eta r$, 其中 r = 胶粒半径, η = 液体介质粘度 (即液体对质点单位速度及单位面积所发生的切綫拉力或切面阻力), π 为常数。

(2) $F = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g$, 其中 ρ = 胶粒比重, ρ_0 = 液体比重, $g = 980$ 重力加速度。把 K 和 F 代入上式, $KV_m = F$, 則得斯托凱斯微粒沉降最大恆速的平衡公式:

$$6\pi\eta r V_m = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g$$

由此得出最大平衡速度公式:

$$V_m = \frac{2}{9} \cdot r^2(\rho - \rho_0)g/\eta \quad (8)$$

恆速的速度等于距离 x (厘米) 除以时间 t (秒), 是一个試驗观察值或測量值, 有一次我們用高氯酸脱水法制出了含水 Nb_2O_5 及 Ta_2O_5 的胶体微粒, 以水稀释, 放在玻璃瓶中, 約在室溫 $20^\circ C$ 經過 10 小时后在液面 1 厘米下有一分界面, 上清下浊, 即以此作为参考分界面, 計算其速度应为 1 厘米/36000 秒。

代入(8)式, $V_m = 1 \text{ 厘米/36000 秒} = \frac{2}{9} r^2(\rho - \rho_0)/g/\eta$

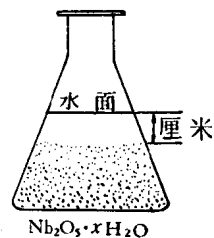


图 1

1) H.F. Macdougall, Physical chemistry p.99, 1943.

假設 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，膠粒比重 $\rho \approx 4$ ，水的比重， $\rho_0 = 1$ ，水的粘度 $\eta \approx 1.00$ ， $g = 980$ ，膠粒半徑 r 以厘米表示，則 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 膠粒半徑可从前式求得：

$$r^2 = \frac{1}{36000} \times \frac{9}{2} \eta / (\rho - \rho_0) \cdot 980$$

$$r^2 = \frac{1 \times 9}{36000 \times 2} / (4 - 1) \cdot 980$$

$$r^2 = 5 \times 10^{-8}$$

$$r = \sqrt{5 \times 10^{-8}}$$

$$r = 2.1 \times 10^{-4} \text{ 厘米} \quad \text{約} = 2 \text{ 微米}$$

一般 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的膠粒較 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 更細，在分界層上部液中有 < 2 微米的膠粒，在分界層下部液中有 > 2 微米的膠粒。分析用濾紙孔度直徑由 10 微米到 3 微米¹⁾。由此可知鉬鉭膠粒半徑必須 > 6 微米以上才能可靠地留在濾紙上面而不穿漏。

2. 利用膠粒脫水理論增大粒徑

膠粒脫水理論

(1) 含水中性膠粒脫水情況：在封閉體系中，按常規定律，只要是同一溶液同一溫度，蒸汽壓是恆定的，而且與所含溶液質量多寡無關。如果液滴是一個球狀微粒，它的表面蒸汽壓的變化不但受溫度影響，且直接因液滴半徑大小而改變。 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 膠粒，其表面均有一層薄薄的水膜。這樣便可以把含水的鉬鉭膠粒作爲一個微粒液滴來看待，以下我們討論微粒液滴蒸汽壓的變化和液面曲率大小的關係就可以當着如同討論含水鉬鉭膠粒一樣（圖 2）。

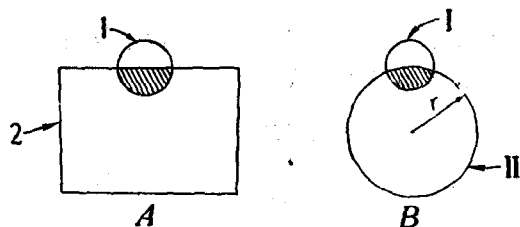


圖 2

A. 平面；B. 曲面。1. 示作 A 圖中一個水分子留在平面的形象；2. 視作 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 膠體巨塊；I. 示作 B 圖中一個水分子留在曲面的形象；II. 視作 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 膠粒。

已知曲面的曲率 $= \frac{1}{r}$ ，曲率越大 r 越小，粒徑也越細。從一般物理學物態出發，液體曲面上最大蒸汽壓總是大于液體平面上最大蒸汽壓。膠粒越小，曲率越大，因而蒸汽壓也越大，即小顆粒上附着的水膜蒸汽壓大于大顆粒上水膜的蒸汽壓，可見細粒脫水易，粗粒脫水難。球體顆粒大小決定于半徑 r ，由此得出曲面最大蒸汽壓和平面的最大蒸汽壓的壓力差 δP 和曲率半徑 r 大小的關係式²⁾：

1) B. B. 涅克拉索夫，普通化學教程（中冊），526 頁。

2) J. J. Thomson, "Applications of dynamics to physics and chemistry", p. 163, 1888.

$$\delta P = \frac{2T\rho}{r(s-\rho)} \quad (1)$$

T ——液体表面张力, S ——液体密度,
 ρ ——液体蒸汽密度, r ——含水胶粒曲率半径。

在恒温时 T, P, S , 都是常数。如果要把绝对温度 (θ) 和蒸汽压 (P) 联系起来, 就要利用气体方程式, $PV = k\theta$, $P = k\theta \cdot \frac{1}{V}$, 但是 $\frac{1}{V} = \rho$ (即液体蒸汽密度), 故液体蒸汽密度 $\rho = \frac{P}{k\theta}$, 代进 (1) 式得:

$$\delta P = \frac{2T\rho}{k\theta r(s-\rho)} \text{ 或写成 } \frac{\delta P}{\rho} = \frac{1}{k\theta} \left(\frac{2T}{r} \right) \frac{1}{s-\rho} \quad (2)$$

从 (2) 式可以看出, 如果温度不变则 $\frac{1}{k\theta}$ 与 $\frac{1}{s-\rho}$ 仍为常数, 因而压力差 δP 仍然决定于曲率半径 r 。因为 $2T/r$ 项代表液滴表面张力的内压力, r 越小, δP 越大, 蒸发越快, 脱水越易。

胶粒半径 r 究竟多么小才有实际意义呢?

W. 汤姆逊 (Thomson) 曾写出一个便于计算的常用对数式如 (3) 式:

$$\log(P/P_0) = 2T\rho/2.3rP_0s \quad (3)$$

然后通过计算, 就了解细情。

已知液体水, 在 0°C 及水银柱高为 760mm 下, $T=80$, $\rho=0.00081$, $P_0=1014000$, $S=1$, 试代入 (3) 式并简化为:

$$\log_{10} \left(\frac{P}{P_0} \right) = 5.6 \times 10^{-8} / r \quad (4)$$

利用这一公式计算胶粒半径从 10^0 厘米到 10^{-5} 厘米的 P/P_0 值。含水胶粒半径曲面, 蒸汽压 (P) 对平面蒸汽压 (P_0) 比值计算如表 8 所示。

表 8 曲面蒸汽压对平面蒸汽压的比值计算

半径 r (厘米)	$\log_{10} (P/P_0)$	P/P_0
10^0	0.56×10^{-7}	1.00000013
10^{-1}	0.56×10^{-6}	1.0000013
10^{-2}	0.56×10^{-5}	1.000013
10^{-3}	0.56×10^{-4}	1.00013
10^{-4}	0.56×10^{-3}	1.00129
10^{-5}	0.56×10^{-2}	1.01298

从表 8 可见当 $r > 10^{-4}$ 厘米 (> 1 微米) 时, $P/P_0 \approx 1$, 即 δP 差压小, 脱水不易; 当 $r < 10^{-4}$ 厘米 (< 1 微米) 时, P/P_0 的比值开始显著增加。当 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 脱水达到 $x=1$ 或 $x=\frac{1}{2}$ 时, 铌钽胶粒就成为比较稳定的颗粒。