

矿石中铌钽氧化物的提纯

地質矿物研究所化驗室

附表 1

元素名称	原子序数	原子量	原子半径 A°	五价离子的半径 A°
铌	41	92.91	1.46	0.69
钽	73	180.95	1.46	0.69

一、引言

由於光譜分析和化学分析迫切需要一种合乎要求的較純的鈮鉭氧化物，而該物質目前又難得到，因此決定從鈮鐵礦石中來提取。由於學習了蘇聯的經驗和技術理論，經過研究，我們試制成功了基本上合乎要求的較純的物質，經過光譜檢查，除含有微量的矽鐵鈦等雜質外，鈮鉭的分离是令人滿意的，基本上滿足了工作的需要。

實驗室提取鈮鉭化合物有兩個比較重要的問題，就是鈦鈳等雜質的除去和鈮鉭本身的分离問題，這兩個問題前人作過不少研究，但沒有得到很滿意的結果。從一些資料中可以看出採用水解法和沉淀劑（單寧、水楊酸、辛可寧、苯砷酸等）法都不能定量的分离鈦鈳。單寧法與碳酸氫鈉法等也不能很好地分离鈮鉭。最近蘇聯礦物原料研究所發表的資料是從草酸介質中在不同的 PH 值下用鄰苯二酚（Пирокатехин）絡合物提取法來分离的（蘇聯分析化學雜誌，1956 年第 3 期）。由該文的許多實驗數據可以看出這個方法是成功的。因限於時間，我們對上述方法還沒有試驗過，我們所採用的方法是用焦性沒食子酸法和次磷酸氫鈉法來分离鈦鈳和鈮鉭的。

二、概述

1. 一般性質

鈮鉭在自然界中所存在的礦物為：鈦鐵礦和鈮鐵礦（Fe, Mn） $[(Ta, Nb) O_3]_2$ ；黃綠石（Na, Ca） $[(Nb, Ti)_2 O_6 [F, OH]]$ ；細晶石（Na, Ca） $[(Nb, Ti)_2 O_6 [F, OH]]$ ；鈦鈮酸鈉鈣礦（Лопарит）或稱等軸鈮酸鈣石（Коппит）（Na, Ca, Ce） $[(Ti, Nb)_2 O_6]$ 。因為鈦鈳等元素常伴隨著 Nb、Ta 同時存在，而化學性質也很近似，因此鈦鈳的分离也就成了一個比較困難的問題。至於鈮鉭本身的化學特征由附表 1 所列常數就可知道這兩個元素的化學性質是非常接近的。雖然鈮鉭與鈮同屬於週期表的第五族，可是鈮和鉭（特別是鉭）的化學性質區別於鈮，它們很難還原至低價，由鈮鉭的電子層構造

Nb—2, 8, 18, 12, 1; Ta—2, 8, 18, 32, 11, 2 我們也可知道鈮鉭最穩定而實際上也是最常見的化合價是五價，而五價離子的半徑又是那樣接近，這也就決定了鈮鉭的分离是一個很困難而複雜的技術問題。

2. 矽樣的分解

矽樣的分解方法不一，主要看矽樣的性質來定，一般有焦硫酸鉀熔融，苛性鹼熔融和濃硫酸分解等方法。

3. 鈮鉭和鈦鈳等雜質的分离

鈮鉭和鈦鈳的分离方法很多。有水解法、單寧酸法、苯砷酸法、水楊酸法、焦性沒食子酸法、提取法等。

根據所處理的礦石的情況，我們是採用水解法與焦性沒食子酸法聯合的方法來分离雜質和鈦鈳等元素的。因為我們所處理的礦石 $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ 的含量較高（50~60%），鈦鈳鈣……的含量也很多，而鈦的含量較少，單純採用水解法時，鈮鉭鈦等的水解物在有過氧化氫存在時也不易溶解，無法在真空中還原以除去鈦，單純採用焦性沒食子酸法時，因焦性沒食子酸與鈮鉭產生大量棉絮狀的沉淀，總是會帶下一部分鈦鈳等雜質。因此，我們先採用水解法得到較純淨的鈮鉭鈦的氧化物，再用 5% 的焦性沒食子酸處理以除去鈦鈳，當鈦含量較高時需用焦性沒食子酸反復處理 2~3 次，才能得到較滿意的結果。

4. 鈮鉭的分离

鈮鉭的分离除上述提取法外還有單寧法，碳酸氫鈉法，次磷酸氫鈉法等。我們所採用的方法是次磷酸氫鈉法，此法是阿里馬林和布羅伏（Т.А. Буровой）提出的，其原理是基於次磷酸 H_3PO_2 在含有無機酸的草酸溶液中僅沉淀鉭而鈮留在溶液中。鉭的沉淀應用次磷酸氫鈉（ NaH_2PO_2 ）很靈敏，在溶液中濃度為

1:1000000 的情况下就可檢出鉬的存在。沉淀的組成爲 $[\text{PO}_2\text{H}_2(\text{Ta}_2\text{O}_5)]\text{H}$ 。亞磷酸 (H_3PO_3) 沒有這樣的特殊效應。

三、實驗部份

1. 必需試劑:

(1) 焦硫酸鉀 C.P (註 1) (2) 鹽酸 1.19
(3) 硫酸 1.84 (4) 氨水 C.P (5) 氟氨酸 A.R.
或 E.M. (6) 焦性沒食子酸 E.M (7) 次磷酸氫鈉
E.M. (8) 草酸 C.P. 或 E.M. (9) 草酸鉍 C.P
或 E.M. (10) 單宁 E.M (11) 氯化鉍 (註 2)

2. 操作手續:

(1) 鉬鉍氧化物的制得

稱取 1~2g 細碎的試料在磁坩堝或石英坩堝中用 8—10 倍的焦硫酸鉀在溫度不高於 $650\sim 700^\circ$ 的情況下熔融。當焦硫酸鉀熔化時，隨時攪動坩堝內熔融物，夾住坩堝轉動。熔融溫度必須逐漸提高，以免熔融物沸騰濺出並發生過分的硫酸蒸氣，因失去 SO_3 的焦硫酸鉀會失去他轉移成硫酸鹽的分解作用。除此以外，過高的熔融溫度會促使硫酸鉍，硫酸鉍和硫酸鐵的分解，以後轉移熔融物於溶液中時，這些物質會成為難溶化合物。當熔融物變為完全透明和沒有不分解的部分時，熔隔就可結束。冷卻後，用 200ml 的 HCl 浸取，煮沸半小時，放置後用密濾紙過濾，以同樣酸度的熱洗液洗滌 4~5 次 (註 3)，將沉淀煙化後，放入鉍坩堝中，灰化灼燒後，冷卻，加入 3~5ml HF 及 1~2ml 1:1 的 H_2SO_4 在水浴上加熱 (註 4)，待蒸干後，再用 HF 處理一次，以除去矽。待 HF 完全除去後，在沙浴 (或電爐上) 上蒸發至無 SO_3 煙發生時，加入 3~4 克焦硫酸鉀小心熔融之。冷卻，將坩堝放在鉍三角上，加較少於半坩堝的 5% 的焦性沒食子酸水溶液，在坩堝下移動燈的火焰，小心加熱。此時熔融物很快自坩堝壁上脫落。將熔融物轉移入燒杯中，用 100ml 5% 的焦性沒食子酸溶解，同時產生棉絮狀的焦性沒食子酸鉍 (棕紅色) 和焦性沒食子酸鉬 (檸檬色) 沉淀。向溶液中加稍過量之氨水 (至稍有氨味)，加熱至沸，以便溶解析出的焦性沒食子酸鉍和焦性沒食子酸鉬的沉淀，然後以剛果紅試紙用鹽酸中和至酸性，調整酸度至約 1 N。

將溶液煮沸 30~40 分鐘，加少許紙漿攪拌放置數小時，用中等密度的濾紙過濾，用鹽酸所酸化的 1% 的焦性沒食子酸溶液洗滌 4~5 次。如鈦鉍含量

高時，再用氨水溶解，重複沉淀 2~3 次，連同濾紙 (不定量時，將沉淀和濾紙烘乾，只取出沉淀) 放在瓷坩堝中灰化，燒灼至 1000°C ，即得到 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ (定量時須恒重) (註 5)。

(2) 鉬鉍的分离

將以上所制得的鉬鉍氧化物含量，用 2~4 克焦硫酸鉀熔融，冷卻，將熔融物溶解於熱的飽和草酸鉍溶液中，加熱至溶液清晰為止。用水稀釋至 100ml，加 1.5 克氯化鉍，4 克次磷酸氫鈉，加熱至沸 (註 6)，在攪拌下加 30ml 比重 1.12 的鹽酸。如果鉬的含量不低於 10~20 毫克，溶液立即混濁，隨即凝結沉淀，在鉬含量少時 (1~2 毫克)，煮沸後放置一些時間，才能析出沉淀。當沉淀凝結時加少許紙漿，攪拌，趁熱過濾，用熱水洗滌沉淀。將沉淀和濾紙轉移入原來沉淀的燒杯中，用熱的飽和草酸溶液溶解。溶液用水稀釋至 100ml，加 1~2 滴甲基紅指示劑，稍用氨水中和 (此時不讓生成沉淀，否則分離不完全) 加 1~2 克氯化鉍，並加 1~2 克次磷酸氫鈉，在攪拌下加 30ml 比重 1.12 的鹽酸，進行第二次沉淀，如鉬的含量很高而鉬含量很低時可照樣再重複處理 1~2 次。

將沉淀溶解於 50ml 6% 的草酸中，加熱至溶液清晰後，向溶液中加入 10~20ml 新配制的 2% 的單宁酸溶液 (註 7) 加 3~4 克氯化鉍，待溶解後逐漸加入 1:1 的氨水至產生沉淀 (PH 3~4)，加熱幾分鐘。過濾析出的沉淀 (註 8)，用熱的 2% 的氯化鉍溶液洗滌，濾紙和沉淀置入瓷坩堝中 (不定量時可將沉淀從濾紙上刮下) 灰化，在馬弗爐中燒灼至 1000°C ，即得 Ta_2O_5 (白色)，燒至恒重。 Nb_2O_5 可從鉬鉍氧化物總量中減去 Ta_2O_5 而得之。

在上面分離鉬以後的草酸溶液中加 3~4 克氯化鉍及 10~20ml 2% 的單宁溶液，然後加氨水至弱鹼性反應，加熱至沸，析出橙黃色的沉淀，過濾，用 2% 的氯化鉍溶液洗滌，再用水洗 2~3 次，灰化，燒灼即得 Nb_2O_5 (白色) (註 9)

3. 光譜檢查結果

用上法所得的物質，經光譜檢查結果如下
 Nb_2O_5 : Si (微), Mg (微), Nb (微), Pb (痕), Sn (微), Fe (微), Al (痕), Cu (微), Na (痕), Ti (痕), Ca (痕) Ta (無), Nb (大)
 Ta_2O_5 : Si (微), Mg (微), Mn (痕), Pb (無), Al (微), Cu (微), Na (微), Ti (痕), Ca (微), W (微), Nb (無), Ta (大)

除以上元素外，下列元素均未發現

Ni, V, Li, K, Zn, Cr, Ag, Ce, La, Be, As, P, Sb, Hg, Bi, Mo, Cd, Zr, Co, Cs, Te, Ge, Tl, Ga, U, In, Au, Pt, Os, Ir, Rb, Ru, Pd, Re, Th。

4. 結論

(1) 鈮、鉬、鈦在 0.5N 的鹽酸溶液中強烈地水解，用 5% 的焦性沒食子酸相對地可以分離鈦銹。經光譜檢查，用此法可以得到相對純淨的鈮鉬氧化物。

(2) 經光譜檢查證明，在 3:10 的鹽酸溶液中用次磷酸鈉鉀可以將鈮鉬完全分離。

(3) 可以用此法從礦石中提純鈮鉬氧化物。

最後應當指出，光譜分析中鉬的靈敏度還是比較差的（千分之一左右），我們所謂鈮鉬完全分離是根據我們的光譜報告，不能說已絕對的分離。此外如果單純是為了提取鈮鉬純物質時，那麼提純氧化鈮時最好用鉬精礦，而提純氧化鉬時最好用鈮精礦，這樣要簡便得多。

附 註：

1. 市面上所售之 $K_2S_2O_7$ 一般為固塊，不好用，可將其用磁皿在電爐上焙化，待稍冷而未固化前急速攪拌以粉碎之。

2. 最後沉淀以及最後洗滌時所用之氯化鈉最好精製一

次。精製方法如下：慢慢地在小的磁蒸發皿中蒸發市售的氯化鈉，在蒸發皿上面放有盛冷水的燒杯，在慢慢加熱的情況下，氯化鈉的蒸氣就冷卻，並在燒杯底上凝結成純淨的晶粒，不斷用刮子將晶粒取下。

3. 如果樣品中含有鎢錫時，可將沉淀洗入原燒杯中，加入 50ml 硫化鈉溶液（1:1 的氯水通入 H_2S 新制的溶液），於電爐上加熱數分鐘仍於前項濾紙上過濾，以稀 $(NH_4)_2S$ 洗液洗滌 7~8 次，以除去鎢錫。

4. 鈮鉬氟化物的沸點很低， NbF_5 為 $229^\circ C$ ， TaF_5 為 $29.5^\circ C$ 故開始不宜直接在沙浴或電爐上加熱，需在水浴上除去 SiF_4 與 HF 後，才能轉移至沙浴或電爐上，逐漸升高溫度以除去硫酸氣體。

5. 如果礦石中鐵、鋁、鈣、鈦、鎢等元素含量較少時，可直接用焦性沒食子酸法處理一二次，以除去這些雜質，無須先用水解法處理。

6. 煮沸時間不能太長，也不能放置太久，否則，次磷酸會氧化成亞磷酸，因而會弄髒鈮鉬的沉淀。

7. 鉬從草酸溶液中用銅鐵試劑（冷的）也能沉淀。

8. 鉬的單寧沉淀物是檸檬色，如果沉淀是橙紅色，這表明有鉬和鈮的混合物，須燒灼熔融進行再分離。

9. Nb_2O_5 與 Ta_2O_5 中常吸附有少許鹼金屬，此時可加 0.5ml 硝酸於坩堝中，在水浴上加熱 5~10 分鐘，用氨水中和，用小濾紙過濾，並用 2% 的 NH_4Cl 熱水洗滌之。

主要參考文獻：А.И. Пономаров：“Метод химического анализа Минералов и горных пород” стр 270—280 (1955)

硇 探 向 下 崩 落 法

· 909 勘探隊 ·

我隊硇探自從推行了向下崩落掘進法以後，人日效率從平均 0.50 公尺逐漸上升到 1.00 公尺，最高達到 1.60 公尺，使效率平均提高了 100%。

這個方法首先應考慮到土質的鬆軟情況，如果土質較鬆和粘性較小時，則在工作面的底邊先行拉槽（如圖 1），槽的深度在 0.3 公尺，槽的高度為 0.6 公尺，槽距兩幫為 0.1 公尺（即留 0.1 公尺不挖），以防洞的方向打歪時，可以有修整的余地。將槽拉好以後，用竹箕張放在工作面的下邊，然後再挖槽的上

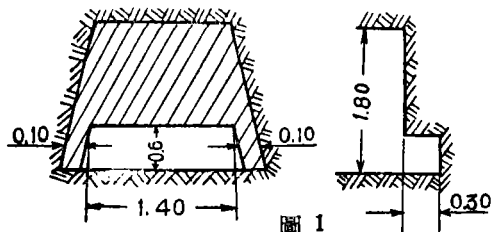


圖 1

部，這樣由於在工作面上增加了一個自由面，同時利用物體自重下落的作用，上部的土就大量地墜落下來，自然地落在箕內。這不僅較以前容易掘挖，而且提高了挖掘的能力和節省了裝土的時間，從而大大地提高了工效。但，如果土質是油性軟粘土，土的分子的凝聚力較大，使用上述掘進方法仍然不能使土石下落時，可以採用圖 2 的方法，即不僅要在下部拉槽，而且還要在上面增拉三個直槽子，然後再進行挖掘。

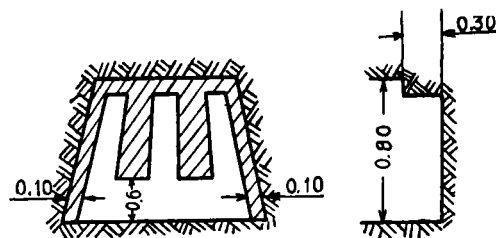


圖 2