

稀有金属氧化物还原的某些热力学问题

鄒元熾

稀有金属的制备通常可用电解法或还原法。就还原法而言,在許多情况下只能用金属作还原剂,因此通常称为金属热还原法。在被还原的稀有金属化合物中,以氟化物最为通用,因获得的金属一般純度較高。氟化物还原法是制备許多純稀有金属如鈦、鋯、鉛、鈾、銽、釷以及若干希土金属的工业生产方法。但也有若干稀有金属如鈷、鈾、^[1]鈳、鋯(較不純)、銽以及某些希土金属可以用氧化物还原法制取。由于氟化这个步骤增加了不少制造成本,故氧化物还原法往往引起研究工作者的注意。例如 Kubaschewski 与 Dench^[2]曾用鎂、鈣二段还原法从二氧化鈦制取金属鈦, Kopelman^[3]則认为用鈣还原二氧化鈾可能有希望成为一个較經濟的方法。

除鈾、鈷外,氧在很多熔点較高的稀有金属如銽、釷、鈦、鋯、鈳中均有相当大的溶解度。如 Kubaschewski 与 Evans^[4]所指出,要去掉溶于金属中的最后一点氧是极为不易的。因此,用氧化物还原法或电解法制取稀有金属的最大困难往往是产品的含氧量不合規格。

稀有金属氧化物 R_xO_y 被金属还原剂 M 所还原的化学反应一般写成下列簡單形式:



但是在上式中沒有考虑到氧和金属还原剂在被还原的金属中的溶解度。选择还原剂的一

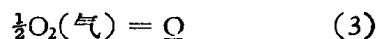
个条件是它在被还原的金属中的溶解度要低,但当氧和金属还原剂共同存在于被还原的金属中时,二者的溶解度可能由于彼此間的相互作用而都有所增加。因此式(1)似过于簡單而不能說明还原反应的全部事实。

如仿照鋼脫氧反应式的写法,式(1)可改用下列形式表示:



上式中符号下面的直綫系仿照黑色冶金中的慣例,代表溶解于被还原的稀有金属中的組份,下同。

由于氧及金属还原剂在被还原的稀有金属中的活度系数很少被測定过,因此下列二反应



的自由能变化也就无法知道。此外,我們对于氧和金属还原剂間的相互作用尤其缺乏了解。因此式(2)的自由能变化一般都无法計算,而自由能-温度曲綫仅可作初步估計之用。例如 ThO_2 的自由能曲綫在 TiO_2 之下,但 ThO_2 可以用鈣还原而获得純鈷,而 TiO_2 被鈣还原而获得純鈦却反較难,这便和自由能曲綫的概念不符。

仿照鋼脫氧的方法,反应(2)的平衡常数可写为:

$$[a_M]^z [a_O]^y = K \quad (5)$$

将重量百分率代替活度，得

$$[\%M]^x[\%O]^y = K' \quad (6)$$

如将 $[\%M]$ 与 $[\%O]$ 作图，应可得到如图1所示的曲线。曲线A代表式(6)所示的关系。曲线B代表式(5)的关系，由于O与M间的相互作用， $[\%O]$ 降低至一最小值后又重行升高。这一现象首先为陈新民与Chipman^[5]在研究Fe—Cr—O系时所发现，而为Б. М. Линчевский与А. М. Самарин^[6]所确定。但当还原剂在被还原的稀有金属中有较大的溶解度而氧在还原剂中的溶解度很低时，曲线B终必向下弯曲而成为曲线C的形式。图1的曲线如用对数作坐标，则曲线A将变成直线，B及C仍保持为曲线。

下面一些例子说明若干稀有金属氧化物的还原确可用图1所示各种类型的曲线来表示。

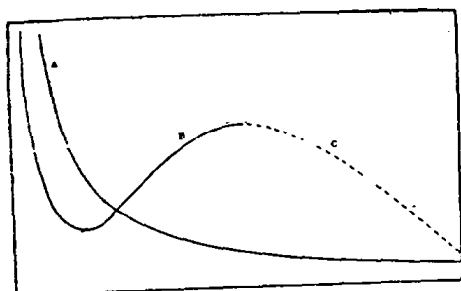


图1 三种类型的脱氧曲线

钽^[2]、钒^[7-9]、钍^[10]的氧化物用钙还原所得金属中的钙和氧含量之间的关系示于图2。可以看出，钒和钽二条曲线均与图1中B型曲线类似，表示溶于这二个金属中的钙和氧间有强烈的相互作用。至于钍则因仅有一点，故难以画出曲线，且氧在钍中的溶解度很低^[11]，这里的含氧量也可能是以氧化物夹杂的形态存在。从图2还可看出，钒和钽的氧化物被钙还原所得金属的含氧量较低，而钽则较高，这便是后者尚不能用氧化物还原法来进行工业生产的原因。

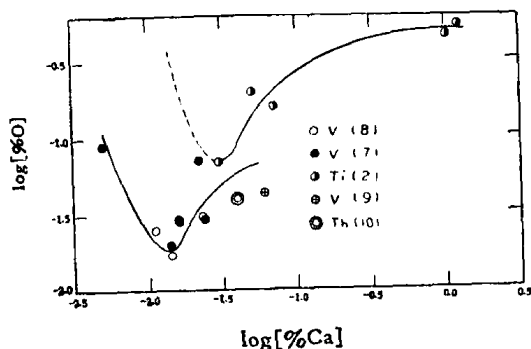


图2 钽、钒、钍中钙和氧含量间的关系

铀^[3]、钽^[12]的氧化物与碳化物或碳相互作用的数据示于图3。可以看出，铀的曲线属于B型，而钽则属于B型和C型。铌^[13]、钼^[14]中的碳和氧含量的关系示于图4，可见均属于B型。钒^[15]中碳和氧含量的关系用对数坐标在图5中画出，可见数据可以用一条

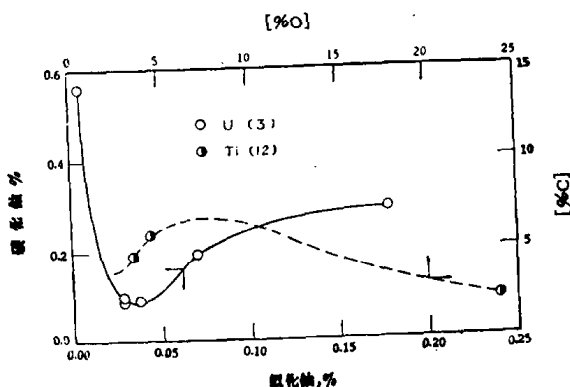


图3 铀、钽中碳和氧含量间的关系

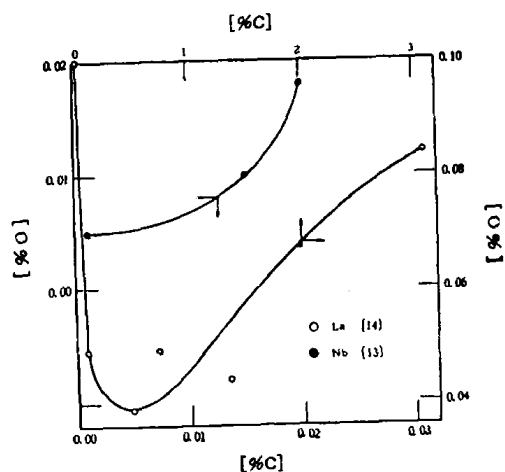


图4 钼、钽中碳和氧含量间的关系

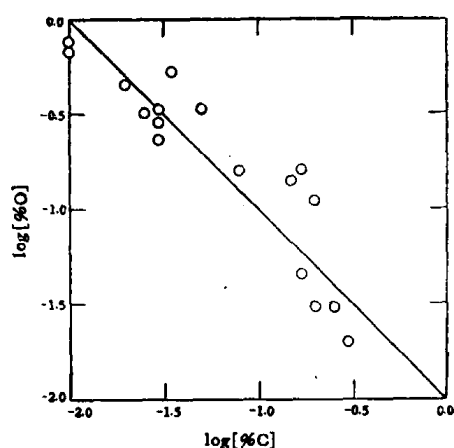


图5 钒中碳和氧含量间的关系
数据来源[15]

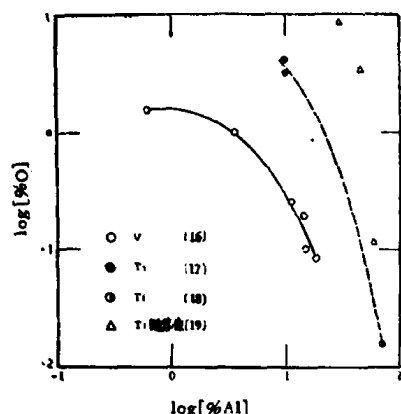


图6 钒、钛中铝和氧含量间的关系

斜度为-1的直线表示, 因此属于A型。

钒^[16]、钛^[17-19]的氧化物被铝还原成铝合金的数据示于图6。对于钒, 用对数坐标不能得到直线, 而得到斜度递减的曲线, 与钢中锰脱氧曲线^[20]相似。由此可以推测钒的氧化物与铝作用的结果, 可能生成氧化钒与氧化铝的熔体, 其中氧化铝的浓度随金属中铝含量增加而增加。至于钛则实验数据太少, 不能准确地画出曲线。钒和钛的曲线均属于C型, 钛的曲线位于钒的上方, 与图2中的情况一致。

从上面的分析可见钢脱氧的原理可以成功地应用于稀有金属氧化物的还原。图2—6的曲线均根据文献中已有数据画出, 曲线的

形状可分为A、B和C三种类型, 和我们的预料相符。当曲线为A型时, 可以较容易地获得含氧量合格的金属。当曲线为B型时, 可以设法通过动力学因素的控制使金属含氧量恰在曲线的最低点附近。同时, 也可以通过金属还原剂或合金元素的选择, 使曲线转变为C型, 从而获得含氧量低的稀有金属合金。此种合金可以在工业上直接应用, 也可以作为中间产品进一步制取纯稀有金属。

冶金反应的物理化学研究, 过去多偏重黑色冶金, 而对稀有金属冶金较少注意。本文是将黑色冶金的物理化学规律应用于稀有金属冶金的一个初步尝试, 目的在于使前一领域内长期积累的知識为后者服务。虽然氟化物还原法在稀有金属的制备方面今后仍将居于优先地位, 可以推测, 在黑色冶金的理论基础上继续深入研究, 将使氧化物还原法有可能获得一定的发展。

- [1] J. H. Buddery, Progress in Nuclear Energy, Ser. V, Metallurgy and Fuels, Vol. 1, p. 24, Pergamon Press, London, 1956.
- [2] O. Kubaschewski, W. A. Dench, Trans. Inst. Min & Met., **66**, 1, 1956/57.
- [3] B. Kopelman, Proc. International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 8, p. 175, United Nations, New York, 1956.
- [4] O. Kubaschewski, E. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry, 2nd Ed., p. 71.
- [5] 陈新民, J. Chipman, Trans. ASM, **38**, 70, 1947.
- [6] Б. В. Линчевский, А. М. Самарин, Изв. АН СССР, ОТН, № 5, 1953.
- [7] C. A. Hampel, Rare Metals Handbook, p. 591, Reinhold, New York, 1954.
- [8] R. K. McKechnie, A. U. Seybolt, J. Electrochem. Soc., **97**, 311, 1950.
- [9] A. U. Seybolt, H. T. Sumsion, Trans. AIME, **197**, 292, 1953.
- [10] 文献 [7], p. 437.
- [11] 文献 [1], p. 255.
- [12] British Patent 778, 354, 1957.
- [13] L. R. Williams, J. Inst. Metals, **85**, 385, 1956/57.
- [14] F. H. Spedding, K. Gschneidner, Jr., A. H. Daane, Trans. AIME, **215**, 192, 1959.

- [15] Р. А. Карасев, В. И. Кашин, М. С. Макунин, А. Ю. Поляков, А. М. Самарин, Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 94, 1956.
- [16] W. Rostoker, The Metallurgy of Vanadium, p. 28, John Wiley, New York, 1958.
- [17] R. S. Dean, Metal Industry, 90, No. 9, 165; No. 10, 193, 1957.
- [18] L. F. Mondolfo, A. Roy, Light Metal Age, p. 11, Oct., 1957.
- [19] O. Kubaschewski, W. A. Dench, Acta Metallurgica, 3, 339, 1955.
- [20] А. М. 薩馬林, 鋼脫氧的物理化学基础, 23頁, 科学出版社, 北京, 1958.

硫酸根的間接絡合滴定

(应用二甲酚橙作指示剂)

黎 蘭 馨

硫酸根的間接絡合滴定, 文献上有两种方法, 一种^[1,2]是在試液中加入过量的 BaCl_2 , 使 SO_4^{2-} 成为 BaSO_4 沉淀, 过量的 Ba^{++} 在有 Mg^{++} 和 pH 10 的緩冲溶液中, 以鉍黑 T 为指示剂, 用 EDTA 标准溶液进行絡合滴定, 从而計算出 SO_4^{2-} 离子的含量。另一种^[3,4]是加入过量的 BaCl_2 , 滤去 BaSO_4 沉淀后, 滤液中的 Ba^{++} 离子, 加入过量的 EDTA 使之絡合, 过量的 EDTA 用氯化鎂标准溶液返滴定, 也是用鉍黑 T 指示剂。前一法, 在滴定过程中出現的第一終点是不准确的, 要找出第二終点, 比較不易掌握。后一法, 用 MgCl_2 返滴定过量的 EDTA, 終点是銳敏的, 但手續尚嫌繁复。而且两法都要設法消除干扰因素, 否則不能获得准确的结果。为此, 对于前一法目前已有不少研究者^[5,6] 利用阳离子交換树脂来除去試液中鈣、鎂等杂质的影响。此外也有应用其他指示剂的^[7,8,9], 但至今仍未見有应用二甲酚橙为指示剂来間接絡合滴定硫酸根的。

根据 R. Pribil 的报告^[10], 用二甲酚橙作指示剂, 在 pH 5.6—6.0 間进行鉛的絡合

滴定, 終点时顏色由紫紅变黃, 十分灵敏。本文的目的就是要試用鉛的絡合滴定法来作硫酸根的間接測定。方法系先用稀硝酸(約 0.2 N)調整試液的酸度, 使 pH 試紙显示在 pH 3 附近, 繼即加入稍过量的 AgNO_3 以除去 Cl^- 、 S^{2-} 和 CO_3^{2-} 等离子, 然后在滤液中加入过量的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 及 50% 体积的酒精, 使 SO_4^{2-} 离子定量地成为 PbSO_4 沉淀, 过滤, 使 PbSO_4 沉淀溶解于 $\text{HAc}-\text{NH}_4\text{Ac}$ 緩冲溶液中 (pH 5.6—6.0), 最后以 0.3% 二甲酚橙水溶液为指示剂, 用 0.025 M EDTA 进行鉛的絡合滴定, 間接計算硫酸根的含量。

以二甲酚橙作为絡合滴定鉛的指示剂时, 鉍、鈷、鈦、鎳、鋅、鎘、汞等离子有干扰^[11]。本法为避免这些离子的干扰, 先用 AgNO_3 除去能干扰 PbSO_4 沉淀的阴离子, 然后使 SO_4^{2-} 离子成为 PbSO_4 沉淀而出, 便可以不考虑其他阳离子的干扰了。同时采用 pH 5.6—6.0 ($\text{HAc}-\text{NH}_4\text{Ac}$) 的緩冲溶液来溶解 PbSO_4 沉淀, 又可为滴定系統提供了适合的酸度条件, 使滴定終点銳敏。

本法的關鍵問題, 是在于能否使 SO_4^{2-} 离