

淀出白色的 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ (当然还含有不少杂质)。以后我們再用氟化物法处理,并用光谱检查,发现在成品和氟化物残渣中含钪量分别是少量和中量。所以說,这个方法有可取之处。针对这一情况,我們大胆的提出了下列假說: $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 也是一个具有弱的二性化合物,在酸性溶液中它能溶解,在强碱的濃溶液中也溶解,生成铈酸钾一类的鹽,而这个鹽在 $\text{pH} = 9$ 时又水解变成 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 沉淀。

这个方法的优点是能很快得到純度較高的铈。缺点在于强碱 KOH 溶解后虽經煮沸但在不溶物中仍有一小部分铈不溶解,我們就把它再与一般硫酸复鹽沉淀一起处理以减少損失。另一个缺点是在铈中很容易混有以后很难除去的杂质。

(3) 硝酸溶解硫酸复鹽法: 曾企圖用硝酸来溶解硫酸复鹽,然后再用草酸絡合物法处理省略一些步骤。而这条路行不通,因为用硝酸(尽管是用濃硝酸)破坏硫酸复鹽都是不完全的。

(4) 草酸絡合物法: 硫酸复鹽用 KOH 轉化並用鹽酸溶解为氯化物溶液后,我們就利用草酸铈在热的饱和草酸鉍中能生成可溶性的絡合物—— $(\text{NH}_4)_3[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ——来除去鈣、鎂、錳、鉄等杂质。这个方法操作簡便,而且铈的損失也極少,成本也較低是适合于工業上大量生产的一个方法。缺点是很多稀土杂质不及氟化物法除得干淨。

結 論

总结以上各种方法的优缺点,我們初步确定了一个比較好的能适合于工業上大量生产的流程:

(1) 2:1 鹽酸溶矿 (1 体积錳渣用 2:1 鹽酸 3 体积溶解,小火加热保持 $80^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 三小时以上)。

(2) 硫酸复鹽处理。在氯化物溶液中加入微过量之硫酸充分赶去 HCl 气体后,用固体 K_2SO_4 配成饱和溶液(稍过量一点)。

(3) 硫酸复鹽沉淀用 KOH 調节到 $\text{pH} = 9$ 加热 1 小时半,使其轉化为氢氧化物沉淀。

(4) 沉淀用濃鹽酸溶解。

(5) 上溶液蒸去 HCl 調节 $\text{pH} = 3$ 加入饱和草酸溶液得草酸铈沉淀。

(6) 將沉淀加在热的饱和草酸鉍溶液中,加热轉化 1 小时。热过滤。

(7) 濾液用 KOH 調节到 $\text{pH} = 8 \sim 9$ 就得到 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 沉淀可以加热一下使沉淀凝聚一下。

(8) 把 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 灼燒成 Sc_2O_3 。

以上就是从錳渣中提取粗 Sc_2O_3 的簡要流程。用这个方法提取出的 Sc_2O_3 純度是 40—50%,而回收率可达到 50% 以上。

从錳渣中提取 Sc_2O_3 仅是一个开始,有許多方面还需要我們大家去努力,例如怎样更好的控制条件以硫酸代替鹽酸溶矿;怎样使錳渣得到綜合利用——从溶矿残渣中进一步提取鋳、鋁等元素;从硫酸复鹽廢液中制取大量的 FeSO_4 以及从粗氯化铈中进行提純及分离出貴重的重稀土元素等等。

参 考 文 献

- [1] 無机化学教程,戴安邦等著。
- [2] 普通化学教程,涅克拉索夫著。
- [3] 希有元素化学,費多洛夫著。
- [4] 系統無机化学,苏勉曾編譯。
- [5] 微跡金屬比色測定,謝德爾著。
- [6] Химия редких элементов О. Н. Морозов.
- [7] Ж. О. Х. 7-8, 772 (1944).
- [8] Р. Ж. Х. 13, 44264 (1957); 28, 74142 (1957).
- [9] Text book of inorganic chem IV Friend.
- [10] Analysis of minerals and ores of the rarer elements p. 69.
- [11] Comprehensive inorganic chem p. 135.
- [12] A comprehensive treatise of inorganic and theoretical chem vol. V p. 480.
- [13] Comprehensive inorganic chem vol. IV.

用硝泥制硝酸鉀的土法生产

四川省筠連县沐爱区中心人民公社民办农業中学 曹 君 同

我們的祖先在公元前后就已發現了火硝¹⁾,故《物原》上有“刘安作焰硝”的說法。我国西汉末年出世的偉大药典、《神农本草經》即把硝石列入 120 种上品药內。第六世紀左右,我国学者便能用火焰分析法来鑑別火硝(KNO_3) 和水硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),故陶弘景說:火硝有“强燒之,紫青煙起²⁾”的現象。隋末唐初,我国煉丹家孙思邈已將火硝用于煉丹木上。至第八世紀

时,我国学者馬和更指明“陰气”(氧气)可由硝石加热而得。^{1),2)} 时硝石已轉入回教国波斯,因此火硝又有“中国雪”之称。火药發明后,火硝便广泛用于制黑火药,並把它用于軍事上³⁾。

1) 火硝和硝石,鉀硝石、焰硝皆指硝酸鉀。

2) 紫色为鉀之焰色反应。

3) 草碱系用稻草、蚕豆稈、向日葵等植物燒灰而得。

近代,黑色火药虽不用于军事上,但在开矿、制焰火、礼花等方面亦有其意义。另外,硝酸钾还是一种含氮和钾的混合肥料。实验室制造硝酸和中医术里,亦要用到它。

在全国各地的土壤广含硝酸钾。考虑到充分利用自然资源,土壤中提取硝酸的研究,是有其意义的。我国各地农业社和手工作坊,广用自古流传的土法生产硝酸钾,但对此项生产原理一般并不深入了解的,故特简单介绍,以便引起有关部门共同研讨。

甲、土法生产硝酸钾的一段情况

土法生产硝酸钾是用硝泥浸水,然后浓缩蒸干。其生产程序为:

将含有硝泥的土置 1.5 米高、直径 2 米的木桶中,並以清水浸泡,得含硝酸钾的微黄色液体,其名曰“尾

水”。大约在浸泡二、三小时后,即可从桶底引出“尾水”。繼而,將“尾水”傾于第二个裝有新鮮硝泥的木桶中浸泡,得含硝酸钾較多的“二水”。再將“二水”浸泡新鮮硝泥,即得提硝酸钾的“头水”。得出头水后,將其傾入底襯谷壳灰並混有草礫(K₂CO₃)的草木灰桶中,数小时后自桶底引出硝液,至濃縮鍋中濃縮。由于溶液濃度的增大,溶液中碱金屬和碱土金屬的硫酸鹽和氯化物即結晶析出,過濾后即可除去。除去上述雜質后,在濾液中投入明矾[Al₂(SO₄)₃·K₂SO₄·24H₂O]以除去過量的草礫。然后濃縮濾液,並將其傾入陶質容器中,使其結晶后即得較純粹之硝酸钾。

結晶后余下的微紅色母液俗稱“老水”,收回傾入草木灰桶中循环使用。

土法生产硝酸钾的流程,如圖 1 所示。

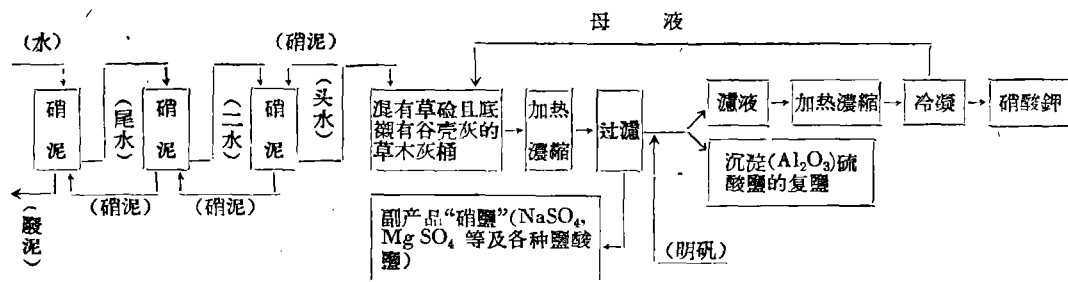
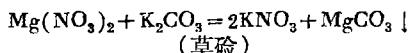
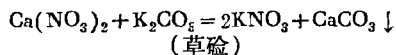


圖 1 土法生产硝酸钾的流程

乙、土法生产硝酸钾的科学原理及土法生产的特色

硝酸钾的土法生产技术看起来似乎简单,其实,这当中有复杂的科学原理。

(1) 在硝酸钾的土法生产中,为提高硝酸钾的产量在除去杂质的同时而注意到充分利用溶液中的硝酸根。硝泥浸液通过礮桶时的反应是:

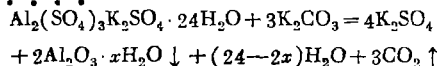


这样,提高了溶液中硝酸根离子的利用率。

(2) 在硝酸钾的土法生产中,亦注意到温度这一因素的作用。硝泥浸液中除含硝酸钾外,还含有一定量的可溶性碱金属和碱土金属的硫酸盐与氯化物。为除去硝泥浸液中这些杂质,土法生产中利用了这些物质的溶解度在不同温度表现的差别。硝泥浸液在加热浓缩时,因硝酸钾的溶解度随温度的升高而增大,而 Na₂SO₄、MgSO₄、NaCl 等盐类的溶解度则受温度的影响较小(圖 2),故随溶液浓度的增大,浓缩锅中便有这些盐类的晶体析出,用过滤法即可把它们除去。

(3) 硝泥浸液中有机的存在,亦会阻碍硝酸钾晶体的生成。在硝泥浸液通过礮桶时,已因草木灰和谷壳灰中碳粒子的吸附作用而除去,这就为硝酸钾的结晶扫除了最大的一个障碍。

(4) 为除去硝泥浸液中未除尽的各种硫酸盐类和过量的草礫,土法是在浓缩过滤的滤液中加入沉淀剂明矾而除去之。这时明矾和草礫起如下反应:



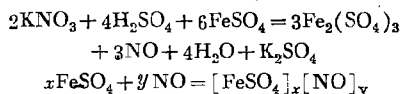
所生成的 K₂SO₄ 与滤液中其他硫酸盐结合成溶解性较小的复盐而与 Al₂O₃·xH₂O 成为沉淀析出其他杂质也可能被沉淀带下,余下即为纯粹之硝液。

由于土法生产经过了上述一系列复杂的物理和化学的过程,因而产品纯度较高。但操作简单设备费用低,便于推广。

其次,其副产品“硝盐”主要成分是硫酸钠,又可用于制造玻璃、水玻璃等。

土法生产有很多优点,但也存在着一些缺点。例如在鑑定泥土中是否含有硝酸钾,土法是用口嚐。若味苦並感清涼之意則土壤中含有硝酸钾。可是此法不但不衛生,而且还靠不住。故最好改用下法鑑定:

取 2—3 毫升硝泥浸液，置 30 毫升試管中，加入 2—3 毫升 FeSO_4 (綠矾) 溶液，並沿管壁小心滴入 98% 之濃硫酸，若其中含有硝酸鉀則會起如下反应：



这时溶液中的亞硝酸鉄离子 ($[\text{Fe}(\text{NO})^{++}[\text{SO}_4]^{--}]$)

在兩液界面間形成棕色之环。

参 考 文 献

- (1) 克拉普罗特論文“論八世紀時中國人的化學知識” 孟乃昌譯。化學通報 1957 年 5 月号。
- (2) 孟乃昌“再談發現氧氣問題及其他” 化學通報同上。
- (3) 馮家昇“火藥的由來及其傳入歐洲的經過”。

利用碳酸鉍制氮的原理和过程簡單介紹

薛 幼 信 丘 星 初

(广西鹿寨中学)

几个月來貫徹“勤工儉學”的方針取得了重大收获，實踐證明这个方針是極為正确的。它解决了学校以前所不能解决的一系列的重大教育問題，建立了理論与實際，教学与生产，智力劳动与体力劳动相結合的基础，以及解决这些問題的具体途徑，使学校面貌煥然一新。作为化学教育來說，对于这个方針的貫徹是有特殊意义的。反过来，通过这个方針的貫徹又使化学教学的理論和方法获得了新的發展。例如，作为化学教学重要任务之一的綜合技术教育，在过去虽然重視了，然而解决得是不完滿的。我們認為，只有在这个新方針的指导下，才有可能得到徹底解决。因此，作为一个化学教育工作者如何具体貫徹这个方針，就成为我們經常考慮的問題。根据这个方針的最近發展，康生同志指出“学校办工厂是学校發展的总趋势”(見本年 7 月 13 日長江日报第一版)。應該建什么样的工厂呢？結合到学校具体条件來考虑。我們認為，建立一个鉍法氮厂是很有意思的。这是因为：

(1) 鉍法制氮它基本上可以輪廓地反映出化工生产的一般原理和操作过程。而这方面又恰恰符合綜合技术教育任务的要求。学生通过实际操作能掌握化工生产的一般原理和技能。

(2) 学校种有試驗田，成品可供学校使用，以驗證化肥的肥效。

(3) 从这个方法本身來說，它具备着合成制氮的同样优点。氮源多来自空气，而空气則是取之不尽的，而其他原料如煤也容易取得。

(4) 作为原料的碳酸鉍在理論上不会損失(可从下面反应看出)所消耗的仅仅是廉价的煤和不花錢的空气和水。

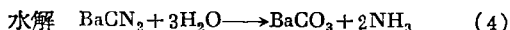
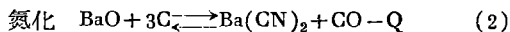
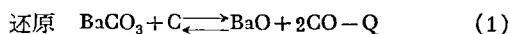
(5) 这个方法可进行手工業式的操作，設備簡單。主要設備只需 1 个煤气爐子(可用磚砌)几个气油桶 2 支高溫計、几根管道和一个風箱就行了。而設備来源都較易取得。技术操作也簡單。在教师指导之下，学

生完全能掌握这个方法进行生产。从而使学生畢業后，在从事工农业生产中，在农业社可以担当起从設計、施工到生产的整个生产任务。

下面就对这个方法作一介紹。

鉍法制氮的科学原理

大家知道，“鉍法制氮”是指碳酸鉍在一定条件下用炭还原，經氮化以固定空气中的氮，然后再經水解而获得氮，又复生成碳酸鉍，其反应基本上可認為按下列方式进行：



上述反应均匀多相的反应的，进行是靠活化分子的有效碰撞。因此，保持参加反应各物質之間的紧密接触就成为反应向右进行的重要条件之一。为此，对于固体物料必須先行磨細。在理論上說，應該愈細愈好。但实际生产中，並不可能如此理想。所以，我們要求 100 目篩率有 85%。被粉碎后的物料力求充分混勻以瀝青、食鹽为粘合剂捏成球狀或棒狀。在低溫下瀝青起粘合作用，高溫下食鹽起粘結作用。(NaCl 熔点 800°C)。

其次，多相反应动力学指出，多相反应均發生于兩相的界面上。反应速度与参加反应各物質濃度成正比。对于固体物料來說，其濃度取决于其表面积的大小。为使平衡不断向右移动，如何使固体物料具有尽可能地最大表面积，就成为提高生产率的重要关键。含揮發物高，灰分低的優質烟煤，能滿足这个要求。因烟煤在高溫下，由于揮發物的分解逸出形成了其内部的多孔性，碳酸鉍則布于其上，氮化反应进行时气态物料 (N_2) 因而得以暢通，以促使平衡向右进行。在無優質烟煤的条件下，我們認為用棉子壳、花生壳干餾而得的活