

礦石工業分析

蕭慶發 編譯

科學出版社

礦石工業分析

蕭慶祓 編譯

科學出版社



內 容 提 要

本書係根據 Low, Weinig 和 Schoder 所著“Technical Methods of Ore Analysis”一書所編譯，除保存原書的全部主要內容外，在編排的次序上作了相當多的變更，並補充了大部分的註文。

本書對三十一種有關工業的重要的礦石的分析方法作了全面的介紹。對各種元素在分析中可能發生的影響和如何消除它們的干擾作用，作了必要的說明，以便使分析工作能於事先有充分估計，防止誤差。

在每章之首，亦還簡單地敘述了各種礦石在自然界的分佈情況，存在形態，主要物性；並附以半微量定性分析法或其他的迅速鑑定法，這些方法都是檢驗各種干擾元素的重要手段。

礦 石 工 業 分 析

編譯者 蕭 慶 祚

出版者 科 學 出 版 社

北 京 朝 陽 門 大 街 117 號

北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 號

印刷者 商 務 印 書 館 上 海 印 刷 廠

總經售 新 華 書 店

1956 年 4 月 第 一 版

書號：0492 字數：130,000

1959 年 3 月 第 三 次 印 刷

開本：787×1092 1/27

(廣) 3.261—7.660

印張：7 25/27

定價：(10) 1.20 元

前 言

本書共三十章，分述了三十一種有關工業的重要的礦石的分析方法。這些方法都是從事分析工作的化學家們多年來積累的總結，並被廣泛地採用着。

由於礦石組成複雜，給分析工作帶來了不少的困難，甚至因某些成分元素的存在，嚴重地影響了分析的正確性。本書對於各種元素在分析中可能發生的影響和如何消除它們的干擾作用，作了必要的說明；使分析者得以充分地事先估計，因而加以嚴密地注意。

分析工作是一項極其細緻、縝密的工作；往往因為在技術操作上，在儀器處理上，在試劑應用上，以及在反應條件控制上的每一個疏忽，而引起很大的誤差或者失敗。本書用了較多的篇幅，在討論和註文裏，就各方面可能發生差誤的關鍵，作了較為詳細的闡述。

此外爲了幫助判識礦石的類別，在每章之首，簡單地敘述了各種礦石在自然界的分佈情況，存在形態，主要物性；並且附以半微量定性分析法或其他迅速的鑑定方法。而它們又是檢驗各種干擾元素的重要手段。

本書是根據 Low, Weinig 和 Schoder 原著的“Technical Methods of Ore Analysis”1947 年版編譯的。除保存了原書全部主要內容外，在編排的次序上，作了相當多的變更；同時還補充了大部分的註文。由於編譯者對分析的理論和實際都很淺陋，自然不可能避免有錯誤之處，希望廣大的讀者和化學工作者，提出批評和指教。

目 錄

第一章	鋁	1	第十六章	鎂	107
第二章	銻	12	第十七章	錳	114
第三章	砷	21	第十八章	汞	123
第四章	銀	28	第十九章	鉬	127
第五章	鉍	31	第二十章	鎳	135
第六章	鉍	35	第二十一章	磷	141
第七章	鎳	42	第二十二章	鉀與鈉	147
第八章	鈣	48	第二十三章	矽	154
第九章	氮	54	第二十四章	硫	161
第十章	鉻	59	第二十五章	錫	166
第十一章	鈷	66	第二十六章	鈦	170
第十二章	銅	71	第二十七章	鎢	178
第十三章	氟	85	第二十八章	鈾	183
第十四章	鐵	89	第二十九章	鈾	191
第十五章	鉛	99	第三十章	鋅	195
附錄一	標準溶液與試劑	202			
附錄二	半微量分析或點滴檢驗	207			
附錄三	化學因素	209			

第一章 鋁

第一節 鋁之礦物及鋁之檢驗

名稱	化學式	Al ₂ O ₃ %	粉狀礦石之特徵	比重	共生元素	酸分解	熔劑分解
鐵礬土	Al ₂ O ₃ ·2H ₂ O	73.9	由白至黃、赤、棕、暗黑，呈土狀	2.55	Si, Fe, Ti, Ca	HF +H ₂ SO ₄	KHSO ₄ 或 Na ₂ CO ₃
水礬土	Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	85.1		3.4	Mg, P, S, Mn	不溶	同上
水鋁氧	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	65.4		2.35		HCl, H ₂ SO ₄	同上
高嶺土	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	39.5	白色至灰色，或具其他顏色，土狀，潤濕時呈泥漿狀	2.0—2.6	與以上相同	H ₂ SO ₄ (熱)	同上
多水高嶺土	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·nH ₂ O	不定		同上	同上	同上	同上
冰晶石	Na ₃ AlF ₆	12.8	白色或顯其他顏色	3.0	Fe, Mn, Si	H ₂ SO ₄	同上
剛玉	Al ₂ O ₃		白色至灰色	4.0	Fe, Si,	不溶	同上
紅柱石或菊花石	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	63.2	白色或呈其他色相	3.2	Fe, Mn, Ti, Ca, Mg	同上	同上
藍晶石	同上	63.2	同上	3.2	同上	同上	同上
矽線石	同上	63.2	同上	3.2	同上	同上	同上
藍線石	8Al ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·H ₂ O		白色以至藍色	...	同上	同上	同上

含鋁的礦物絕大多數均不溶解於酸。尖晶石 (MgO·Al₂O₃)、黃晶 (Al₂(F, OH)₂SiO₄)、十字石 (HFeAl₅Si₂O₁₃) 以及某些綠泥石 [(MgFe)₅(Al, Fe)₂Si₃O₁₀(OH)₈] 等可以部分或完全用 H₂SO₄ 或 KHSO₄ 熔融分解。泡沸石、符山石 [Ca₆[Al(OH, F)]Al₂(SiO₄)₅]、鈣霞石 (3H₂O·4Na₂O·CaO·4Al₂O₃·9SiO₂·2CO₂)、霞石 (Na₆K₂Al₃Si₉O₃₄)、方鈉石 [Na₄(Al, Cl)Al₂Si₃O₁₂] 與白榴石 [K, Al(SiO₃)₂] 等則可以被 HCl 所作用。此外如螢石、堇青石 [H₂O·4(Mg, FeO)·4Al₂O₃·10SiO₂]、黝簾石 (4CaO·3Al₂O₃·6SiO₂·H₂O)、電氣石 [(Mg, Fe, Ca, Na, K, Li...)Al₂(BOH)₂(SiO₃)₄]、柘榴石 [(Ca, Mg, Fe,

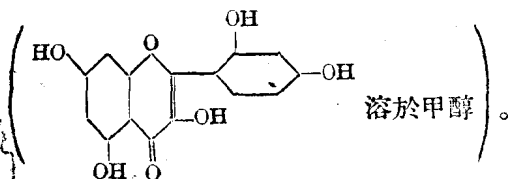
$\text{Mn})_2(\text{Al, Fe, Mn, Cr, Ti})_2(\text{SiO}_4)_3]$ 等則以用鹼熔融分解為好。

鋁之檢驗：

【第一法】 試劑：4-磺基-2,2'-二羥基偶氮苯之鋅鹽 (Pontachrome Blue-black R), 溶解於水製成濃度為 0.1% 之溶液, 靈敏度 2r/毫升。

取礦石微量與 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 於鉑環上熔融。冷卻後研碎溶解於少量的水中。加 NaOH 少許。濾取清液 1—2 滴於小試管內用 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 使呈酸性。加試劑 3 滴, 以水稀釋至充滿試管。同樣進行空白試驗。將兩管並列於螢光計內觀察, 如顯橙紅色螢光, 即為有鋁存在之證。此法似為鋁鹽之特殊反應, 可用以檢驗原礦石, 加氨水所生成之沉澱, 以及各種重量分析的灼燒物 (如 BeO , SiO_2 , $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, TiO_2) 中是否含鋁。但在試液用 NaOH 或 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 處理之後, Cr^{++++} 和氟化物對鑑定有干擾作用。

【第二法】 試劑：四羥基吡喃醇, Tetrahydroxyflavanol, 之飽和水溶液



試驗手續與第一法同, 如有鋁存在, 顯光亮的綠色螢光。Sc 有同樣現象。

第二節 間接分析法

I. 應用：

對於鐵礬土、陶土或耐火物料等鋁之含量較高而重金屬較低的礦石或其他產物比較適合。

II. 干擾元素：

凡能為~~氨~~所沈澱或足以影響沉澱作用之元素, 都能妨礙試驗結果之正確性。最常見的為 Fe , Mn , Ti , P 及 SiO_2 ; 其次則為 Cr , Co ,

Be、Zr、U、V、B、F 與希土族元素。其他如 Ga、In、Sb、Ta 則極少見，或雖有微量，但不足爲害，可予忽視。

在熔融時，應預先檢驗樣品中是否有對鉑具有損害作用的元素存在^[註1]。通常礦石內多含有易還原的金屬與磷，對鉑可造成嚴重之損害，必須事先分離除去。可將礦石首先用酸處理過濾，將濾液與熔融所得濾液合併以防止其作用。同時亦須檢驗硼與氟。

III. 手續：

1. 精確秤取粉碎之樣品 0.5 克，用酸分解或用熔融分解^[註2]。熔融時可用 Na_2CO_3 5 克與之混合，於鉑坩堝內加熱至充分作用後，將熔質傾注於冷却的光滑平面上^[註3]。

2. 將坩堝並蓋放入蒸發皿內，加少量熱水溶解其上黏附之物，取出洗淨。必要時可用稀鹽酸少許促進溶解作用。溶解後將全部熔質併入，上覆表皿，很小心地加入充分鹽酸使呈顯著酸性，將溶液蒸乾^[註4]。如係直接用酸分解礦石，則所得溶液亦同樣蒸乾^[註5]。蒸發後，復溶於鹽酸，稀釋過濾。以熱稀鹽酸溶液與熱水先後洗滌。

保存濾液；濾紙及殘渣則移入鉑坩堝內，徐徐加熱使濾紙碳化後無焰燃燒，至氧化完全，灼燒之。冷却後，以水潤濕再加 H_2SO_4 4—5 滴與 HF 5 毫升蒸至發出白煙。冷却用水洗入燒杯，加溴水少許，煮沸以氧化其中所含低鐵鹽；與以上濾液合併。全部稀釋至約 200 毫升^[註6]。取溶液 1 滴於瓷板上，加 H_2S 水 1 滴檢驗時，應僅有游離硫。

3. 以甲基紅 2 滴爲指示劑^[註7]，加入氨水，隨加隨攪至剛剛轉成黃色。煮沸 1—2 分鐘，若又恢復紅色，續加氨水數滴。靜置片刻，使略澄清，過濾，熱水洗淨^[註8]。烘乾，灼燒至重量不變，秤定其重量，是爲 Fe_2O_3 與 Al_2O_3 之混合物^[註9]。

4. 將灼燒物移入石英坩堝，加 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 混合熔融^[註10]。冷却後加 H_2SO_4 (5%) 10 毫升。所得溶液取 1 小滴在瓷板上加稀磷酸及 H_2O_2 (3%) 各 1 滴檢驗之，如顯黃色或橙色，表示有 Ti、V 或 Cr 存在。

溶液用容量分析法測定 Fe_2O_3 之量，再由 III. 3 所得混合物之

總重量減去此量，即得 Al_2O_3 之量^[註11]。

IV. 討論：

1. 一般干擾元素之檢驗：III, 4 用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融所得溶液，用 NaOH 中和至接近中性，徐徐加入等容積含有 Na_2O_2 1—2 克的 NaOH (10%) 溶液，隨時攪動，在電熱板上煮沸後於溫熱時維持 $1\frac{1}{2}$ 小時；過濾，以熱水充分洗滌。如有錳或鈦，則與鐵均成沉澱析出， Al 、 Cr 、 V 、 P 則仍在溶液內。濾液與沉澱依下述方法檢驗：

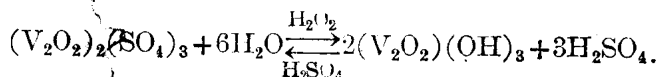
(1) 鈦之檢驗：將沉澱溶解於 H_2SO_4 (10%) 100 毫升，分出一半，加 H_2O_2 (3%) 5 毫升與 H_3PO_4 (1.7) 5 毫升，用比色試驗測定(參閱第二十六章第四節)。

(2) 錳之檢驗：將上項溶液之另一部分加 HNO_3 10 毫升， H_3PO_4 (1.7) 5 毫升， KIO_4 約 0.25 克。煮沸至呈顯著的 MnO_4^- 之微紅色，用比色法測定(參閱第十七章第六節)。

(3) 鉻之檢驗：取濾液與標準 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 比色溶液比較測定(參閱第十章第四節)。

(4) 鈮之檢驗：於濾液加入稀硫酸使呈酸性；復加氨水沉澱 Al 、 V 與 P 。過濾，以熱水洗滌後，用稀 HNO_3 充分溶解之。稀釋加 H_2O_2 (3%) 數滴，與標準鈮酸鉍液比色測定。

鉬溶液中加入 H_2SO_4 時，變成紅棕色以至血紅色。在稀溶液中加 H_2O_2 則呈淡棕紅色，但過多的 H_2O_2 可使部分褪色。其反應可以下述反應式表示：



因此在檢驗時，須避免使用過量的 H_2SO_4 與 H_2O_2 。如有鐵鹽存在影響其顏色時，可加入 H_3PO_4 或氟化物使生成無色的 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{=}$ 或 $\text{FeF}_6^{=}$ 離子。鈦鹽之干擾作用亦可用氟化物消除之。

(5) 磷之檢驗：將上項溶液煮沸，驅除過量的 H_2O_2 ，加 H_2SO_3 少許使鈮還原，用氨水中和。加 HNO_3 3 毫升及 NH_4NO_3 10 克微熱之，用鉬酸鉍試劑測定(參閱第二十二章)。

2. 礦物分析中,以鋁之分析最容易發生誤差。第一,由於鋁具有兩性的特性。第二,鋁之氫氧化物具有膠體的狀態,因而易於吸附其他鹽類,難於洗滌;且容易通過濾紙。第三,由於一部分鎂可與鋁同時沉澱。第四,因一般測定鋁時多用間接方法——現在還沒有極完滿的方法可以使鋁和其他成分完全分離,因而直接測定頗為困難而不可避免發生誤差,當然還可能有其他原因。

因此在分析操作時必須付以極大的注意,儘可能使分析結果接近於正確。

首先,在溶液中必須含有足量的銨鹽以防止鎂之沉澱。尤其是礦石中含鎂頗高時,更應注意。有銨鹽存在,一方面可以防止鎂之沉澱;同時還可以阻止膠狀溶液之生成,因而鐵、鋁之氫氧化物不致穿過濾紙。第一次沉澱往往攪雜着各種雜質,如鈣、鎂、鹼金屬等元素之鹽類,因而必須重複沉澱,在礦石含鎂較多的情況下,可能需要二次甚至三次重複沉澱,才能使分離接近於完全。

在沉澱時,所用之氨水如含有部分 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 必致使鈣隨鋁沉澱,因而增加了分析的結果。故在分析時應用 CaCl_2 或 BaCl_2 檢驗氨水是否雜有 CO_3^{2-} 。同時氨水在儲存時,長久與玻璃相接觸,以致部分 SiO_2 被侵蝕而雜於氨水內,有時甚至可以發現游離的 SiO_2 或分解的玻璃屑。遇有此種情形,則氨水不得用作分析試劑。而必須用蒸餾精製的氨水。

其次,是加氨水之後不宜過久的煮沸或靜置,否則可使沉澱變成泥漿狀難於濾過;同時由於空氣的作用使鈣鹽沉澱。而且,如溶液中沒有足夠的氨,則由於部分 NH_4Cl 在煮沸時解離,生成游離鹽酸以致鋁又部分重複溶解。但溶液中有過量的氨,亦可能使氫氧化鋁部分溶解。

洗滌時,必須完全除去沉澱中的氯離子,以防止灼燒時有鐵鋁之氯化物揮發損失。然而據研究結果,如沉澱內 NH_4Cl 之含量不超過 1%, 鋁是不會有損失的。

此外,在使 Fe_2O_3 還原時,如還原作用不完全,則顯然將減少

用 KMnO_4 滴定时應有的量,因而也無形中增高了鋁的分析結果,亦必須注意。

〔註 1〕 在礦石分析中,鉑皿、鉑坩堝均為必不可少的工具,對於其使用必須慎重,儘可能避免損害。常用的鉑可能為純金屬,也可能為含有少量鈹(銨)的合金。純鉑不僅過於柔軟,而且可以揮發以致減損其重量。含鈹合金(2%)固然比較堅硬,但揮發則較甚,因而在灼燒時損失亦較嚴重。

鉑器應經常保持清潔與光亮,可用曾經以鹽酸處理之細砂輕輕摩擦,以防止其表面晶化,而延長其使用期限。如鉑坩堝有灼燒物牢固的附着,可以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融處理之。但是鉑亦可為熔融 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 所侵蝕,因而在熔融時,不可過久。鉑在赤熱時不可與其他金屬相接觸,因此在灼燒時只能用鉑的或石英的三角架。同時所用坩堝鉗之尖端必須觀鉑。

由於在赤熱時鉑可與其他金屬生成合金,因此樣品中不能有易還原的金屬。可將樣品少許與 Na_2CO_3 及木炭粉混合,用吹管之還原焰灼燒。冷卻壓碎於表皿上用水化開,觀察是否有金圓珠。並檢查木炭上是否有昇華的金屬。

硫化物、砷化物、磷化物均禁止在鉑皿內加熱;在處理磷酸鹽時,必須防止有還原作用之物質,如有機物或具還原性的氣體(H_2 , CO 等)均須避免,否則鉑皿必致損害無疑。

熔融的鹼金屬碳酸鹽對於鉑作用甚微,但 Li_2CO_3 以及鹼金屬之氫氧化物均有嚴重的損害作用。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 亦具有輕微的侵蝕性,每經灼燒熔融,其重量均有微量的損失。

鉑易為氯所作用,因此不能與含有氧化劑的 HCl 接觸。如樣品中有鉍酸鹽存在時,則在加 HCl 之前應使其還原。

在灼燒時,必須使用氧化焰,否則還原焰中的游離碳可在赤熱時與鉑組成碳化物。但使濾紙無焰碳化燃成灰燼却無妨礙。以上各種情況,在使用鉑皿時,均須特別注意。

〔註 2〕 一般礦石若不能為鹼所分解,均可用鹼金屬碳酸鹽熔融之。單獨用 Na_2CO_3 固然可以,但如採用 Na_2CO_3 與 K_2CO_3 之混合物,其熔點較低。首先將碳酸鹽與樣品充分混合後,再在上面鋪熔劑一層。在起初只能用小火加熱,以免 CO_2 驟然放出引起迸濺,特別是所用熔劑為 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (事實上在分析中,因一水化物較無水物為純,採用者多)。至 CO_2 或水分放出後,逐漸加高溫度,使其熔融,至熔融成平穩狀態,然後以噴燈強熱約 10—15 分鐘。熄火後,將環狀鉗絲插入熔質,俟近於完全冷卻,注水少許,只需牽引鉗絲,即可將熔質很容易地取出。

在熔融過程中,熔劑與礦石作用,生成各種鹼金屬之矽酸鹽、鉍酸鹽或磷酸鹽,均易溶於鹽酸。

〔註 3〕 由冷卻之熔質所顯示之顏色,可以推測礦石內有某些元素存在的可能性。例如鉍與鎳則呈綠色,有鐵呈棕色,有鉻與鈾呈黃色,有鈷、錳、銅、鉍則呈藍色。

〔註 4〕 用鹽酸處理熔質時,須檢查熔質是否呈綠色,或檢查樣品是否有鉍存在。因

熔融時由銨與溶劑作用生成綠色的銨酸鈉，如此時加入鹽酸，勢必發生游離氨。有此情況，可加乙醇1毫升使銨還原後，再加鹽酸促進溶解。同時在加鹽酸時，只容許徐徐由漏斗從皿嘴滴加，以防止劇烈的泡沸作用。溶解後，如溶液呈黃色，則標誌着有鐵存在；如呈綠色或藍色，則表示有鈮、鎳、銅或鉻。

〔註5〕 用酸直接分解礦石時，爲了除去矽酸鹽，亦有用 H_2SO_4 與 HF 者，尤其是檢驗鈦或鋇，甚爲重要。取樣品與 H_2SO_4 (1:2) 2 毫升及 HF (48%) 5 毫升，在鉑皿內於水浴上加熱，常以粗鉑絲攪拌至不再發生 HF 時，再加 HF 5 毫升重複蒸發，最後用直接火加熱排去大部分 SO_3 。注意灼燒時不可過久，以致一部分矽酸鹽變成不溶於水的氧化物。例如鐵與鋁均可在高温分解變成不溶的或難溶的氧化物。冷卻後加水溶解，其不溶部分的殘渣可用以檢驗鋇、鈦及錫石。溶液則用以檢查其他金屬。

沉澱洗滌時，宜用含鹼的熱水以防止生成鹽基性化合物的趨勢；否則可能使濾紙孔隙堵塞，不易過濾，且引起損失。

〔註6〕 如仍有不溶物，可能是由於熔融時，尚有未分解的鋁，宜重複熔融不溶物。若在熔質最初冷卻時，發現有氣泡冒出或細微噴霧現象，即表示分解尚未完全，因而重予熔融爲優。

〔註7〕 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 爲兩性化合物，當溶液之 pH 值爲 7 時，其沉澱作用最完全。根據蒲立敦 (Britton) 之意見， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 於 $\text{pH}=4.14$ 時開始沉澱，至 $\text{pH}=10.8$ 時則復溶解，甲基紅之變色範圍爲 $\text{pH}=4.4-6.0$ ，因此以甲基紅爲指示劑，可以適當調節沉澱作用之完全。在分析中，使鋁和其他金屬離子分離，控制溶液之氫離子濃度爲極重要之環節。

〔註8〕 洗滌時，熱水內應含有微量的 NH_4Cl ，一方面可以減少 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之溶解度，一方面可以減少 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 變成膠狀的趨勢。同時注意洗滌須陸續進行，不可等待第一次瀝乾，因沉澱瀝乾後，發生裂痕，洗液將直接由折裂處通過而失去洗滌之效用，而且使沉澱硬化以致搗碎時可能引起損失。

〔註9〕 經灼燒後， Al_2O_3 極富吸濕性，即令在收濕器內，亦不免吸收水分，因而增加其重量；故冷卻後必須迅速秤定，不可遲延，致生誤差。如將 Al_2O_3 灼燒至 1100°C 以上其吸濕性大可減少。但在分析時如所用之氨水因侵蝕玻璃以致有 SiO_2 混雜於沉澱之內，則其引起之誤差較之單純因吸收水分所產生之影響更大。

〔註10〕 灼燒物之組成實際上非常複雜。除全部 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 之外，尚有 TiO_2 、 P_2O_5 、 Mn_3O_4 (在沉澱以前，如曾以溴水或 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 處理，則灼燒後銻變成 Mn_3O_4) 和少量的 SiO_2 。此外也還有 Cr 、 V 、 Zr 與希土族元素均可以與 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融後變成可溶性化合物。

熔融時，約取 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 5 克 (結晶狀 KHSO_4 進酸特甚，容易發生輕微的泡沸而引起損失) 加入坩堝，淹沒沉澱，雖然各種礦石所需 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 之量不一致，但一般 5—7 克均能

適合。熔融時，如加熱過甚或過驟，往往有熔質噴出黏附於坩堝蓋底部，或坩堝之上緣，如有此種情形，在繼續加熱時，必至熔化展佈以致溢出。操作時必須注意控制溫度。首先用低溫加熱至水分逐漸排盡而熔質呈平穩之狀態後，再維持其熔融狀態約一小時。則沉澱逐漸溶解而熔質顏色隨而變深。繼續加熱，至放出 SO_3 之白煙而熔質變稠，此時有較難熔融的 K_2SO_4 生成。其顏色因鐵之存在變成深棕，且不透明。至於顏色之深淺，常隨溫度之升高而變深。至熔融作用完成後，熔質顏色又轉淡，最後全部成透明狀，可以看到坩堝底部。在較低的赤熱溫度維持約半小時，冷卻。

[註 11] 礦石中鐵之含量若甚少，其操作可依下述方法略加修改，於硫酸溶液內加入化學純鋅屑少許使鐵全部還原。至鋅已完全溶解，用冷水稀釋過濾，立即用 KMnO_4 標準溶液滴定。如鐵之含量高，可依第十五章分析。

第三節 直接分析法

I. 應用：

工業上測定礦石或冶製品中鋁之含量，由於鋁具有其特性，很難與其他成分分離，因而其分析亦極煩難，特別是對於組成比較複雜的物質之分析，還缺乏比較迅速而滿意的方法。下述之法雖然也受着許多條件的限制，但礦石中含鋁量如達 1—2% 以上，通常均能適用。

II. 干擾元素：

凡在中性或微酸性 ($\text{pH}=3-6$) 的溶液中能成磷酸鹽或氫氧化物而沉澱析出的元素，如 Mn 、 Zn 、 Ti 等，均具有干擾作用。其他如 Cr 、 V 、 U 、 Be 、 Zr 和希土族元素之含量相當高，則分析時亦必須預先分離。

III. 手續：

1. 取樣品約 0.5 克於鉑皿內加 H_2SO_4 2—3 毫升， HF (48%) 20 毫升依前法分解。冷卻，加水及鹽酸少許，溫熱之，至鉑皿上不復有任何不溶物黏附着，然後移入 200 毫升燒瓶，加 K_2SO_4 5 克， H_2SO_4 5 毫升，投入濾紙一小片^[註 1]；煮沸逐出水分及鹽酸，當開始有白煙放出時，升高溫度繼續加熱（注意防止過分的泡沸現象）。最後強熱除去其所生成的硫，並且使析出的碳完全氧化。此時全部成為清澈的熔質^[註 2]，可能還有少量的游離硫酸。將燒瓶傾斜轉動，使逐漸冷卻

以防止燒瓶炸裂。

2. 待全部完全冷卻後，加水 150 毫升與 HCl 5 毫升徐徐加熱使其溶解。如所剩餘的不溶物為量極少，可忽略不計。如尚有相當多的不溶物，則須在澄清後，用傾瀉法濾取上層清液另外保存。其餘部分再加稀鹽酸共熱，使得全部或絕大部分完全溶解^[註 3]。如有必要，可重複鹽酸共熱之手續。傾瀉過濾，用熱水洗滌。將兩次濾液合併。

最後所得濾渣中，可能含有少許 BaSO_4 、 CaSO_4 或其他雜質^[註 4]，可以棄去。但如分析者懷疑其中仍含有鋁而不能作肯定的判斷時，應將殘渣連同濾紙於鉑皿內烘乾，灼燒至濾紙燃成灰燼後；或以 H_2SO_4 -HF 處理，或用 Na_2CO_3 共熔。其所得溶液的濾液與上合併（此時仍舊可能有 BaSO_4 或其他不溶物，通常均予以忽視不計）。

3. 濾液不能有過強的酸性^[註 5]，如有此種情況，可先用氨水中和，再加 HCl 5 毫升。加熱水稀釋至 300 毫升（溶液約相當於 0.2N）；通硫化氫約 10 分鐘使 H_2S 組金屬沉澱，此時溶液中所含砷與銻均在低價狀態，極易沉澱析出^[註 6]。過濾，以含有 H_2S 及微量醋酸的水洗滌。

濾液煮沸，驅除硫化氫，於沸點時加入溴水使其中所含鐵鹽完全氧化成 Fe^{+++} ^[註 7]。以冷水稀釋至 400 毫升，冷卻檢驗溶液中是否有鋅或鈦。

4. 加 NH_4OH 至棕色或暗赤色，其顏色由含鐵多少而異；但不可產生沉澱。如不含鐵，則只需加至大部中和僅略呈酸性。可用石蕊試紙驗之。加 HCl (1.2) 3.3 毫升與 Na_2HPO_4 之水溶液^[註 8]，攪動使產生的沉澱復行溶解且溶液澄清；如溶液呈溷濁狀，可徐徐加入 HCl 至澄清為止，記錄 HCl 之加入量^[註 9]。

5. 加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之水溶液與 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (80%) 5 毫升（或 99% 的醋酸 4 毫升），煮沸 30 分鐘，儘可能的迅速用無灰濾紙過濾^[註 10]，充分以熱水洗滌。如所得沉澱甚少，可即烘乾，在瓷坩堝內灼燒至重量不變，稱定，是即 AlPO_4 。

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.4178 \times \text{AlPO}_4.$$

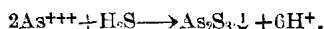
如沉澱甚多，應重複沉澱處理。將沉澱就漏斗上洗入燒杯，加鹽酸少許使其溶解，即將此溶液倒回原濾紙，溶解其上黏附着的沉澱，充分洗淨。濾液稍予稀釋，加 NH_4OH 略為過量，再加醋酸使微呈酸性。煮沸過濾，熱水洗滌，烘乾如上灼燒秤定^[註 1]。

IV. 討論：

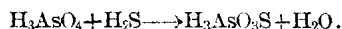
在試驗中，於 III, S 操作之前，大量的鈦可為 NaOH 所析出。如有鋅存在，須於酸性溶液中通 H_2S 除去之。

錳也是可以隨鋁同時沉澱析出的。最後所得灼燒物秤定後；可用 H_2SO_4 10 毫升使之溶解，稀釋至 50 毫升；加 HNO_3 15 毫升與 KIO_4 0.25 克煮沸。冷卻稀釋至剛剛 100 毫升。與標準 KMnO_4 比色溶液用比色法測定錳。

【註 1】投入濾紙之目的，在於使樣品所含之高價砷與錳完全還原。否則，在通 H_2S 時，首先是還原作用，其次始成硫化物而沉澱，作用極其遲緩。



在冷的稀酸溶液中 (0.3N)，非經很長的時間，幾無沉澱發生。如溶液酸性較強，例如含有相當過量的 HCl ，則可以生成 As_2S_5 。在強酸性熱溶液中，則可能生成 As_2S_3 與 As_2S_5 之混合沉澱，也許還可能生成可溶性的 $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$ 。



情況變得很複雜；因此在通入 H_2S 之先，預先利用濾紙使砷等還原。

【註 2】熔融物通常均為白色，但可能由於 Cu 、 Cr 、 U 或 V 之存在而呈綠色。

【註 3】如此重複處理，必要時需重複二次；可使其中鈣鹽及鉛鹽溶解或大部分溶解。

用 H_2SO_4 與 K_2SO_4 共同灼熱時，其中鐵鹽均變為無水硫酸鐵；雖然最終是可以溶解的，但很不容易。即令與 HCl 共同加熱，亦極易水化，因而溶解緩慢。若仍有較多的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 不曾溶解，則當將溶液旋動成渦狀時，可以看到有放珠光的小片。沉降後也不如 BaSO_4 、 CaSO_4 或 PbSO_4 等顏色之白。

如有任何沉澱存在，即可能阻礙 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 之溶解，因而足以減低分析結果。

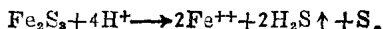
【註 4】用潔淨鉛絲環蘸取殘渣少許，及硝酸 1 滴，在無色火焰上檢驗是否有鉍或鈣的特殊焰色反應。第二次殘渣再行熔融後，雖然可能還有少許不溶物，可以忽視不計。

【註 5】通 H_2S 時，溶液須維持大約相當於 0.3N，不可過分呈酸性，否則該組金屬

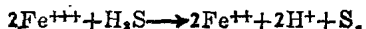
不易沉澱完全。

〔註 6〕 通 H_2S 時，須控制其溫度，使剛剛完畢，溶液得以完全冷卻；如此可以保證鉛 (PbS) 可全部析出。

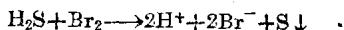
〔註 7〕 通 H_2S 時，鐵常常可被還原，



或



因此加溴水使其復行氧化。但如在加溴水以前，不先將 H_2S 完全排出，則 H_2S 亦被氧化而析出硫。



溶液中所含的鐵若均在高價狀態，則加 NH_4OH 時，僅生成可溶性的棕色鹼性化合物；達中和時，亦不致發生沉澱。

〔註 8〕 將 Na_2HPO_4 或 Na_3PO_4 2 克溶解於少量之水，必要時可予濾清。

〔註 9〕 Na_2SO_3 須按 HCl 每 3 毫升加 10 克計算，因此鹽酸的用量必須記錄。

鹽酸之作用，在於阻止磷酸鐵之沉澱。加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，可使酸完全中和而產生游離 H_2SO_3 ，同時使 Fe^{+++} 還原。有 HCl 存在，則可以防止游離 H_2SO_3 之作用，因而使磷酸鐵得以溶解。至於以下加入醋酸其目的在維持溶液於煮沸時呈弱酸性，因而除 AlPO_4 以外，其他磷酸鹽均不致沉澱析出。

〔註 10〕 AlPO_4 是或多或少可溶解於稀醋酸之冷溶液中，在沸熱時則否。但同時 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 將繼續分解而析出之游離硫則隨 AlPO_4 沉澱，此時析出之硫為乳白色混雜於白色的 AlPO_4 中不能辨別。可是在長時間煮沸後則聚結而顯黃色。此游離硫於試驗並無妨礙，相反的可使過濾與洗滌比較容易。又因為 AlPO_4 在較冷的溶液中其溶解度增加，因此須迅速過濾，不可遲延。濾液應該是澄清的，但是縱使鋁已完全被沉澱，而游離硫將繼續析出，致使濾液呈混濁狀。

〔註 11〕 第一次沉澱 AlPO_4 所得濾液，最好重行煮沸過濾；另用坩堝灼燒後，如仍有 AlPO_4 ，可合併秤定。在沉澱中同時析出的游離硫易於灼燒除去，並不足慮。

第二章 銻

第一節 銻之礦物及銻之檢驗

名稱	化學式	Sb%	粉狀礦石之特徵	比重	共生元素	酸分解	溶劑分解
輝銻礦	Sb_2S_3	71.7	鉛灰色，金屬光澤	4.5	Pb, Cu, Zn, Hg, As, Fe, Ca, Ag, Au	HCl, H_2SO_4	
銻赭石	$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$	78.9	白色以至黃色	4.0	同上	HCl	KOH
銻華	Sb_2O_3	83.3	同上	5.8	同上	HCl	KOH
方銻礦	同上	83.3	同上	5.8	同上	HCl	KOH
自然銻	Sb	...	錫白色，金屬光澤	6.7	As, Ag, Fe	H_2SO_4 , HCl+Br ₂	

銻之礦物以輝銻礦為最重要。此外比較常見的如輝銻鉛礦、脆硫銻鉛礦、硫銻鉛礦、黝銅礦、銻鎳礦、方銻礦。亦有成自然銻而存在者。關於銻礦的處理，一般氧化物或與鉛或與鐵組成的礦石均能溶解於鹽酸。如脆硫銻鉛礦（又名羽毛礦， $2\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ）、硫銻鐵礦（ $\text{FeS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ）、硫氧銻礦（ $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ ）、斜硫銻鉛礦（ $5\text{PbS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$ ）等。其與銀、銅、鎳、鈷、汞組成之礦石，如硫銻銀礦（一名濃紅銀礦， $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ）、黝銅礦（ $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ）、硫銻銅銀礦（ $9\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ）、硬硫鉛銀銻礦（ $\text{PbS} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$ ）、銻鎳礦（NiSb）、銻硫鎳礦（ $\text{NiS}_2 \cdot \text{NiSb}_2$ ）與硫汞銻礦（ $\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ ）等，則可為硝酸所分解。但銻在鹽酸溶液中容易揮發，而硝酸則與銻作用生成不溶的 Sb_2O_5 ，因此在分析中，鹽酸與硝酸均不宜採用。銻之硫化物則通常以硫酸和鹼金屬硫酸鹽與之混合加熱使其分解；其氧化物之礦石則以鹼金屬之氮氧化物共熔處理之。

銻之硫化物礦石，除少數礦石，如硫銻銀礦、硫汞銻礦、單斜輝銻銀礦（ $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ）、硫氧銻礦、銻鎳礦與黝銅礦等顯紅色或紅棕色外，其餘幾乎全部呈灰黑色，因此辨別時亦頗容易。