

有色金属与稀有金属技术分析(六)

# 镀的冶金技术分析

冶金工业部有色金属研究院

冶金工业出版社

2  
81

75.2  
3381  
6

有色金屬與稀有金屬技術分析 (六)

# 鍍的冶金技術分析

冶金工業部有色金屬研究院

冶金工業出版社

有色金屬與稀有金屬技術分析一書共分十一冊出版。第六冊專門講述鉍的分析。書中講到鉍的主要礦石——綠柱石的全分析、鉍的冶煉中間產品和金屬鉍的分析。

本書可供廠礦分析工作者作為實際指導書籍，還可供科學工作者和高等、中等工業學校師生參考。

有色金屬與稀有金屬技術分析（六）

鉍的冶金技術分析

冶金工業部有色金屬研究所

編輯：徐敏時 設計：魯芝芳、童曉堯 校對：吳衍琪

1959年2月第一版 1959年2月北京第一次印刷 1.10冊

850×1153·432·55,000字·印張2<sup>6</sup>/<sub>32</sub>·定價(0)0.30元

北京五一五工廠印刷

人民郵社

書號 1199

冶金工業出版社（地址：北京市區市口甲45號）

北京市書刊出版業營業許可證出字第093號

000000

# 目 錄

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| I. 綠柱石全分析 .....                                            | 1  |
| § 1. 水份的測定 .....                                           | 1  |
| § 2. 灼減量的測定 .....                                          | 2  |
| § 3. 硅的測定 .....                                            | 2  |
| § 4. 鈹的測定 .....                                            | 4  |
| (A) EDTA法 .....                                            | 4  |
| (B) 磷酸鹽法 (仲裁法) .....                                       | 6  |
| (C) 砷酸鹽快速法定鈹 .....                                         | 8  |
| § 5. 鋁的測定 .....                                            | 10 |
| § 6. 鐵的測定 .....                                            | 12 |
| § 7. 鈣的測定 .....                                            | 13 |
| § 8. 鎂的測定 .....                                            | 16 |
| § 9. 銅的測定 .....                                            | 17 |
| § 10. 錳的測定 .....                                           | 19 |
| § 11. 鉻的測定 .....                                           | 20 |
| § 12. 鹼金屬 ( $K_2O, Na_2O, Li_2O, Cs_2O, Rb_2O$ ) 的測定 ..... | 22 |
| II. 氟化法制取氫氧化鈹及氫化鈹中間產品的分析 .....                             | 25 |
| 氫氧化鈹溶液及晶體的分析 .....                                         | 25 |
| § 1. 硅的測定 .....                                            | 25 |
| § 2. 氮的測定 .....                                            | 26 |
| § 3. 氟的測定 (氟氯化鉛容量法) .....                                  | 27 |
| § 4. 硫酸根的測定 .....                                          | 30 |
| § 5. 鉛的測定 .....                                            | 30 |
| 還原渣的分析 .....                                               | 32 |
| § 1. 水溶性鈹的測定 .....                                         | 32 |
| § 2. 全鈹的測定 .....                                           | 32 |
| 氟化鈹的分析 .....                                               | 33 |
| § 1. 硅的測定 .....                                            | 33 |
| § 2. 鈹的測定 .....                                            | 34 |
| § 3. 氟的測定 .....                                            | 34 |

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| III. 硫酸法制取氫氧化鋁及氧化鋁中間產品的分析 .....                          | 35 |
| 浸出渣的分析 .....                                             | 35 |
| § 1. 硅的測定 .....                                          | 35 |
| § 2. 鈹的測定 (對位硝基苯偶氮甲苯二酚比色法) .....                         | 36 |
| 鋁鈹簪的分析 .....                                             | 38 |
| § 1. 鈹的測定 .....                                          | 38 |
| § 2. 鋁的測定 .....                                          | 39 |
| 中和渣的分析 .....                                             | 40 |
| § 1. 硅的測定 .....                                          | 40 |
| § 2. 鐵的測定 .....                                          | 41 |
| § 3. 鈹的測定 .....                                          | 42 |
| § 4. 鋁的測定 .....                                          | 43 |
| IV. 氫氧化鋁及氧化鋁全分析 .....                                    | 44 |
| § 1. 水份的測定 .....                                         | 44 |
| § 2. 灼減量的測定 .....                                        | 44 |
| § 3. 硅的測定 .....                                          | 45 |
| 重量法 (適用於 $\text{SiO}_2$ 含量大於 0.4%) .....                 | 45 |
| § 4. 鈹的測定 .....                                          | 48 |
| § 5. 鐵的測定 .....                                          | 49 |
| § 6. 鈣的測定 .....                                          | 50 |
| § 7. 鎂的測定 .....                                          | 52 |
| § 8. 銅的測定 .....                                          | 53 |
| § 9. 錳的測定 .....                                          | 54 |
| § 10. 鋁的測定 .....                                         | 54 |
| V. 金屬鈹雜質全分析 .....                                        | 55 |
| § 1. 鐵的測定 .....                                          | 55 |
| § 2. 鎂的測定 .....                                          | 57 |
| (A) 重量法 (適用於鎂含量高於 0.4%) .....                            | 57 |
| (B) 比色法 (達旦黃比色法, 適用於含鎂量小於 0.4%) .....                    | 58 |
| § 3. 銅的測定 [二乙基 (代) 氨基中硫脲銨銨銅比色法, 適用於<br>含銅量小於 0.1%] ..... | 60 |
| § 4. 錳的測定 (高錳酸鹽比色法適用於錳含量小於 0.05%) .....                  | 61 |
| § 5. 鋁的測定 .....                                          | 62 |
| § 6. 鎳的測定 .....                                          | 64 |
| § 7. 鉛的測定 .....                                          | 65 |

## I. 綠柱石全分析

分析項目:

- |      |       |      |     |
|------|-------|------|-----|
| 一、水份 | 二、灼減量 | 三、硅  | 四、鉍 |
| 五、鋁  | 六、鐵   | 七、鈣  | 八、鎂 |
| 九、銅  | 十、錳   | 十一、鉻 |     |

十二、鹼金屬氧化物總量

綠柱石主要成份表 (試驗數字):

|                                       |                                      |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| SiO <sub>2</sub> 58.34%               | BeO 11.67%                           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 16.18% | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.19% |
| CaO 2.81%                             | MgO 0.50%                            |

鹼金屬氯化物總量: 4.0%.

### § 1 水份的測定

方法要點:

附着水份是根據在 105—110°C 乾燥至恒重所失去的重量來測定的。

分析手續:

稱取研細試料 2 克於已恒重的磨砂口稱量瓶中, 揭開半蓋於 105—110°C 下烘乾 2 小時, 取出, 關閉蓋子, 於乾燥器中冷卻 30 分鐘, 稱量。再於 105—110°C 下烘乾半小時, 冷卻後稱量, 如此操作直至恒重。

計 算:

$$H_2O\% = \frac{(P - P_1) \times 100}{H}$$

式中  $P_1$ ——在烘乾前稱量瓶和試料之重量, 以克計;

$P$ ——在烘乾後稱量瓶和試料之重量, 以克計;

$H$ ——試料重, 以克計。

## § 2 灼減量的測定

### 方法要點:

基於樣品在灼燒時重量的損失來測定。

### 分析手續:

稱取研細試料 2 克放到已稱至恒重的帶蓋鉑坩堝中，放到高溫爐中小心加熱至  $1000^{\circ}\text{C}$  灼燒 45 分鐘，取出，關上蓋子，於乾燥器中冷卻 15—20 分鐘，稱量。再將鉑坩堝置  $1000^{\circ}\text{C}$  灼燒 30 分鐘，冷卻後稱量，重複操作至恒重，前後之差即為灼減量。

計 算:

$$\text{灼減}\% = \frac{(P - P_1) \times 100}{H} - \text{H}_2\text{O}\%,$$

式中  $P_1$ ——灼燒前鉑坩堝和試料之重量，以克計；

$P$ ——灼燒後鉑坩堝和試料之重量，以克計；

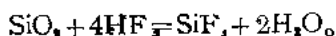
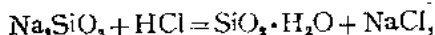
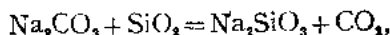
$H$ ——試料重，以克計；

$\text{H}_2\text{O}\%$ ——水份之百分含量。

## § 3 硅的測定

### 方法要點:

二氧化硅在綠柱石中以  $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  狀態存在，故其不溶於酸，必須用鹼熔融破壞，使硅成為  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ，用水浸出後加鹽酸脫水，為了防止部份雜質混入，用氫氟酸及硫酸處理，才能得到純  $\text{SiO}_2$  的重量。其主要反應方程式如下：



### 需用試劑:

鹽酸（比重 1.19）。

硫酸：1:1 的溶液。

硝酸（比重 1.42）。

氫氟酸。

碳酸鈉碳酸鉀混合熔劑：1:1。

### 分析手續：

稱取 0.5 克研細烘乾的試料放到 250 毫升燒杯中，加入 10 毫升鹽酸及 5 毫升硝酸，蒸發至乾涸，加少許鹽酸潤濕，加 50 毫升水煮沸，使可溶性鹽類溶解，過濾於磁蒸發皿中，用熱水洗滌不溶殘渣 4—5 次，濾液及洗液合併。殘渣置於鉑坩堝內灰化，加 4 克碳酸鉀混合熔劑，用鉑絲（小心不要擦傷鉑坩堝）混合均勻，並覆蓋一克碳酸鈉，置噴燈或高溫爐中逐漸升高溫度至  $1000^{\circ}\text{C}$  熔融 30 分鐘至（熔融物成全部透明狀態）冷卻，加水淬取，洗淨坩堝，並加鹽酸使之全部溶解，與上述不溶物的濾液合併。加 40 毫升鹽酸，在沸騰水浴上蒸發，當結晶析出時，輕輕用一端壓成釘頭形的玻棒攪動，把生成的小塊弄碎，一直蒸發至乾涸，並繼續 30 分鐘，加鹽酸（2:1）浸濕沉澱，再蒸乾一次，然後置於烘箱內，在  $100-110^{\circ}\text{C}$  烘乾  $\frac{1}{2}-1$  小時，取出，加 10 毫升鹽酸（2:1）浸濕，再用約 100 毫升沸水稀釋，加熱到微沸，用中等密度濾紙過濾，沉澱用 1% 熱鹽酸洗滌 10 次，再用水洗滌 2—3 次<sup>①</sup>，沉澱放入鉑坩堝內灰化，並置  $1000^{\circ}\text{C}$  高溫爐中灼燒 45 分鐘，取出放入乾燥器中冷卻 15 分鐘稱量，再將鉑坩堝置於高溫爐中灼燒 15 分鐘，冷卻稱量，如此反復操作至恒重。

用 5—6 滴硫酸（1:1）潤濕鉑坩堝內的殘渣，加 5 毫升氫氟酸，在微火上加熱蒸發，直至氫氟酸及水份完全驅除後，提高溫度逐去硫酸煙，再加入 2 滴硫酸（1:1）及 1 毫升氫氟酸重新處理一次，然後在  $1000^{\circ}\text{C}$  灼燒 20 分鐘，取出放入乾燥器中，冷卻 15 分鐘，稱量，再放入高溫爐內灼燒，稱量至恒重，自前次重量減去後來逐去  $\text{SiO}_2$  後所得重量即為  $\text{SiO}_2$  重量。

計 算：

$$\text{SiO}_2\% = \frac{(A-C) \times 100}{H}$$

式中 A——在用 HF 處理前鉑坩堝和沉澱之重量，以克計；  
C——在用 HF 處理後鉑坩堝和殘渣之重量，以克計；  
H——試料重量，以克計。

註 解

① 濾液留作定錳及銅用。

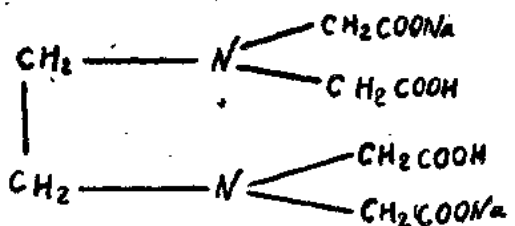
## § 4 鉍的測定

### (A) EDTA 法

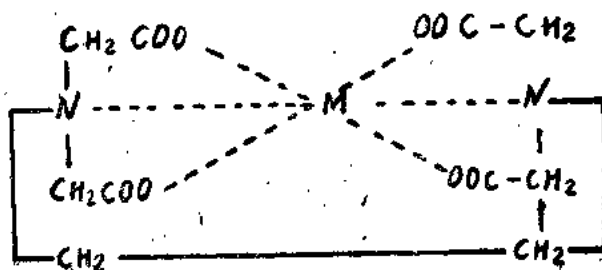
方法要點：

此法基於以氟氫化鉀熔融試料使鉍成氟化鉍，加硫酸轉變為硫酸鉍 ( $\text{BeSO}_4$ )，在 EDTA 存在的情況下，使  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  等雜質成絡合物，鉍則加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  使之成為  $\text{TlO}(\text{H}_2\text{O}_2)$  EDTA<sup>2-</sup> 絡合物。加氫氧化鈉至 pH=9.6，鉍成  $\text{Be}(\text{OH})_2$  沉澱。

EDTA 鈉鹽 (乙二氨四乙酸鈉鹽) 分子式為：



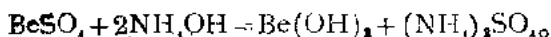
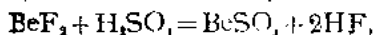
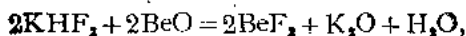
金屬與 EDTA 絡合物的結構式如下：



由上面結構式得知：1 毫升 15% EDTA 可結合  $\text{Al}^{+++} 0.01197$  克。 $\text{Fe}^{+++} 0.02478$  克。

經過試驗證明：按理論量加入是抑制不住的，必須過剩兩倍，才能抑制住。

銍的主要反應方程式如下：



需用試劑：

氫氟化鉀：保證不含鉛者。

鹽酸：1:1 的溶液。

氨水（比重 0.90）。

15% EDTA（乙二氨四乙酸鈉）溶液：取 150 克該試劑於燒杯中，混以少量水，然後注入氨水直到沉澱溶解為止，稀釋溶液至 500 毫升，過濾，加入 2—3 滴甲基紅為指示劑，並以鹽酸中和至粉紅色，再加入氨水呈黃色後，用水稀至 1000 毫升。

0.5 % 麝香蘭指示劑：溶 0.5 克麝香蘭試劑於 100 毫升酒精中。

2 % 氯化銨洗滌液：以麝香蘭為指示劑，用氨水中和至  $\text{pH} = 9.6$ 。

過氧化氫：30%。

分析手續：

稱取研細烘乾之試料 1 克於鉑皿中，混以 6 克氫氟化鉀先在低溫下熔融至水份跑掉，然後放入高溫爐中熔融，再燒至  $850^\circ\text{C}$ ，至得到透明的液體為止，待熔體冷卻後，向皿中注入 5—6 毫升硫酸，先在電爐上小心加熱，然後強烈加熱至有濃厚的硫酸煙發生①，取下冷卻，沿皿壁一週吹入少量水，再蒸發至冒濃厚硫酸煙，再放置噴燈上，在  $400^\circ\text{C}$  左右將硫酸酐全部驅除，熔體冷卻後置於 250—300 毫升燒杯內，以熱水浸出，並將皿洗出，稀釋體積為 100 毫升左右，加入 10 毫升鹽酸（1:1），並加熱煮沸至沉澱

全部溶解爲止，如溶液不透明則需過濾。

於該溶液中注入 1 毫升 30 % 過氧化氫，30 毫升 15 % EDTA 溶液及數滴麝香蘭指示劑，加熱至 80°C，滴加氨水至指示劑呈深藍色 (pH 爲 9.6)②，靜置過夜，用緻密濾紙過濾，杯壁上粘着的沉澱用帶橡皮頭的玻璃棒拭擦乾淨，以 2 % 氯化銨洗液洗滌沉澱 15 次，將沉澱连同濾紙放入已恒重的磁坩堝中，灰化後在 1000°C 高溫爐中灼燒 1.5—2 小時③，取出坩堝放入乾燥器內，冷卻 40 分鐘，稱量④，再將坩堝置高溫爐中灼燒 30 分鐘，取出冷卻，稱重，重複灼燒稱量至恒重。

計 算：

$$\text{BeO}\% = \frac{P - P_1 \times 100}{H}$$

式中 P——坩堝及沉澱重，以克計；

P<sub>1</sub>——空坩堝重，以克計；

H——試樣重，以克計。

### 註 解

① 必須在通風厨內進行。

② 在無 EDTA 存在的情況下，pH 8.5, 9.6 Be(OH)<sub>2</sub> 皆可沉澱完全，但有 EDTA 存在時 pH 必須提高到 9.6 才能沉澱完全。

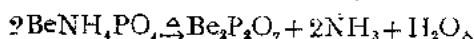
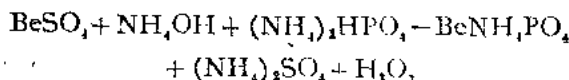
③ 一般書上記載沉澱中恐有鹽基性硫酸銨混入，因此必須灼燒至 1200°C，但我等在設備上有一定困難，故將灼燒時間延長，同樣得到良好的結果。

④ 氯化銨吸水很快，應用快速天秤稱量。

## (B) 磷酸鹽法 (仲裁法)

### 方法要點：

Be<sup>++</sup> 在醋酸銨緩衝溶液中 (pH 爲 5.2 時) 與磷酸鉍二銨生成磷酸銨銨沉澱，灼燒成 Be<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 形式稱量。加 EDTA 使 Fe<sup>+++</sup>、Al<sup>+++</sup> 等成絡合物，並加過氧化氫除去鈦的干擾，其主要反應方程式如下：



### 需用試劑：

· 氟氫化鉀：保證不含鉛者。

硫酸（比重 1.84）。

鹽酸：1:1, 1:4 的溶液。

過氧化氫：30% 的溶液。

2M 磷酸氫二銨：溶解 26.5 克磷酸氫二銨於 100 毫升水中。

15% EDTA 溶液：配製方法與 (A) 法同。

氨水：1:1 的溶液。

15% 醋酸銨溶液。

1% 硝酸銨洗滌液：取 5 克硝酸銨，溶解於 500 毫升水中，加 1 滴甲基紅為指示劑，用氨水 (1:1) 中和到溶液開始變黃。

### 分析手續：

稱取研細烘乾之試料 0.5 克於 100 毫升鉚皿中，加入 4—5 克 KHF<sub>4</sub>，與 (A) 法同樣處理試料。

將所得體積不超過 100 毫升的溶液，加入 1 毫升 30% 過氧化氫，15 毫升 15% EDTA 溶液及 6 毫升 2M 磷酸氫二銨溶液，滴加氨水 (1:1) 直到出現混濁物，並在攪拌下不消失為止。然後在攪拌下，再緩緩的注入 20 毫升 15% 醋酸銨溶液①，將沉澱的燒杯加熱煮沸 2—3 分鐘，然後移到沸水器上，一直持續到非結晶形的沉澱變為結晶形的沉澱②。

冷卻後用緻密濾紙過濾，並用熱的硝酸銨洗滌溶液，洗滌沉澱 2—3 次，然後在濾紙上，用熱的鹽酸 (1:4) 溶解沉澱於原生成沉澱之燒杯中，同時以熱水小心洗滌濾紙數次，在體積不超過 100 毫升的溶液內重新沉澱出磷酸銨銹。為此，注入 1 毫升 30% 過氧化氫（如第一次沉澱時加過氧化氫無黃色顯出可以不加），5 毫升 15% EDTA 溶液，2 毫升 2M 磷酸氫二銨溶液，按上述方

法重新沉澱一次③。冷卻後用緻密濾紙過濾，用熱的硝酸鉍洗滌液洗滌沉澱，至無氯子反應為止④（用硝酸銀檢驗）。將沉澱及濾紙置於已恒重的磁坩堝內，烘乾，使沉澱與濾紙剝離⑤，沉澱放入磁坩堝中，濾紙則以鉤絲灰化後置於沉澱之上（此操作應在光紙上進行），在 750—800°C 高溫爐內灼燒一小時，取出放入乾燥器中，冷卻40分鐘，稱量，再將坩堝置高溫爐內灼燒30分鐘，冷卻後稱量至恒重。

計 算：

$$\text{BeO } \% = \frac{A \times 0.2605}{H} \times 100,$$

式中 A—— $\text{Be}_3\text{P}_2\text{O}_7$  的重量，以克計；

0.2605—— $\text{Be}_3\text{P}_2\text{O}_7$  換算為 BeO 的係數；

H——試樣重，以克計。

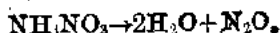
註 解

① 此時 pH 應為 5.2，磷酸鉍鉍完全沉澱的 pH 為 5.2—5.5。

② 一般在水浴上溫置的時間為30分鐘，如超過30分鐘，仍不能為結晶形沉澱，必須過濾重新沉澱。

③ 如不進行二次沉澱，結果偏高。

④ 為得到白色沉澱，預先將洗滌好的沉澱以5毫升30%硝酸鉍（亦必須以甲基紅為指示劑，用氨水中和過的）浸沒沉澱，將過多的溶液自漏斗中流出後，再烘乾進行灰化，這樣小心灼燒後所得到的沉澱是多孔的，這是由於發生了如下分解作用所致：



⑤ 沉澱連同濾紙一起灰化時，不易得到白色的沉澱，這可能是因為沒有小心的灼燒  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ，以致它在未完全分解為焦磷酸鉍和水時便被熔融，以致包含部份未燒去的炭微粒。

### (C) 磷酸鹽快速法定鉍

需用試劑：（不低於化學純品）

氫氧化鉀：保證不含鉛者。

硫酸（比重 1.84）。

鹽酸（比重 1.19）及 1:1 和 1:3 溶液。

硝酸鉍。

砷酸鈉( $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ )。

氨水（比重 0.9）及 1:1 溶液。

醋酸鉍：15% 溶液。

15% EDTA 溶液：配製方法與氧化鉍分析法(A)中同。

1% 硝酸鉍洗液：以甲基紅作指示劑並以氨水中和至黃色（pH 不得超過 7）。

碘化鉀。

0.1N 硫代硫酸鈉標準溶液。

0.5% 澱粉溶液。

#### 分析手續：

稱取研細烘乾的試樣 0.3—0.4 克，加入 3—4 克氫氧化鉀，按 (A) 法同樣處理試料。

將所得體積不超過 60—70 毫升的溶液中，加入 10 克硝酸鉍，5 克砷酸鈉及 7—8 毫升 15% EDTA，然後滴加氨水 (1:1) 直到呈現出混濁而在攪拌下不消失為止，在攪拌下徐徐加入 20 毫升 15% 醋酸鉍溶液（此時 pH 應為 5.2）。將有沉澱的溶液煮沸 2—3 分鐘，放置水浴上至非結晶形沉淀變為結晶形沉澱。在這樣情況下結晶的時間不超過 15 分鐘，冷卻後將沉澱用密濾紙過濾，並用 1% 硝酸鉍冷溶液洗滌至無砷酸根為止（用  $\text{AgNO}_3$  檢驗）。洗完後用熱鹽酸 (1:3) 在濾紙上溶解沉澱於原進行沉澱的燒杯中，並用熱的鹽酸 (1:3) 洗滌濾紙，將所得溶液移入帶磨口塞的錐形瓶中，用鹽酸 (1:3) 洗滌燒杯數次（溶液的總體積應為 150 毫升），冷卻後於溶液中加入 5 克碘化鉀，立刻用塞子塞住瓶口，放置 5 分鐘後，用 0.1N 硫代硫酸鈉標準溶液緩慢滴定所析出的碘，在滴定將近終點時加入 2 毫升 0.5% 澱粉溶液（新配製的），並在每加入 1 滴硫代硫酸鈉溶液後劇烈地搖混溶液，滴定一直進行到加入最後 1 滴硫代硫酸鈉後該溶液完全褪色為止。

1 毫升 0.1N 硫代硫酸鈉溶液相當於 0.0012507 克  $\text{BeO}$  或

0.000451 克 Be。

計 算:

$$\text{BeO}\% = \frac{A \times 0.0012307}{H} \times 100,$$

式中 A——滴定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  所消耗的毫升數;

H——試樣克數。

註 解

① EDTA 的加入量經試驗證明, 按理論計算量加入是不夠的, 故須過量 2—3 毫升。

② 沉澱鉍酸鉍後溶液的總體積不應超過 100 毫升。

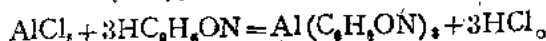
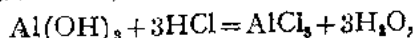
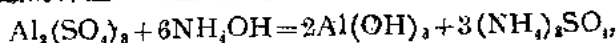
③ 如果在 1 小時內鉍酸鉍的結晶形沉澱不能變為結晶形沉澱, 將沉澱用密濾紙過濾, 用熱鹽酸 (1:3) 將沉澱溶於原進行沉澱的燒杯中, 用熱水洗滌濾紙, 加入 3 毫升 15% EDTA, 其他試劑量與上面同, 重新進行一次沉澱。

④ 取樣的重量決定於試料的含量, BeO 含量範圍為 0.02~0.04 克左右。

## § 5 鉍的測定

方法要點:

鉍在氯化鉍和氫氧化鉍溶液中生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉澱, 將沉澱溶解於鹽酸中, 在醋酸和醋酸鉍的緩衝溶液中, 當  $\text{pH}=5.4$  時以 8-羥基喹啉沉澱鉍, 可與鉍分離。此次所得結果為鉍鉍含量, 需減去鐵的含量, 其主要反應如下:



需用試劑:

氫氟化鉀 ( $\text{KHF}_2$ ), 保證不含鉛者。

硫酸 (比重 1.84)。

鹽酸: 1:1 的溶液。

氨水 (比重 0.90)。

醋酸: 36%。

過氧化氫: 30%。

醋酸銨: 飽和的水溶液。

5% 8-羥基喹啉溶液: 取 5 克 8-羥基喹啉放到 200 毫升的燒杯中, 加 12 毫升冰醋酸, 微熱溶解後, 稀釋至 100 毫升, 該溶液為 2N 醋酸銨溶液。

醋酸和醋酸銨洗滌液: 2% 醋酸銨加醋酸使 pH 為 5.4。

2% 氯化銨洗液: 2% 氯化銨以氫氧化銨中和至 pH 為 8。

### 分析手續:

稱取研細烘乾之試料 1 克放到白金皿中, 加氫氧化鉀 6 克混勻, 處理方法與 (A) 法銨的測定相同。

所得溶液中加入 5 克氯化銨, 用氨水中和至 pH 8, 加熱至近沸, 保溫 15~20 分鐘, 放冷後用濾紙過濾, 並以 2% 氯化銨洗滌液洗滌 7 次, 以鹽酸 (1:1) 在濾紙上溶解於原沉澱的燒杯中, 並以熱水洗滌 6~7 次。加入 2 克氯化銨, 重新用氨水沉澱一次, 過濾, 濾液與第一次濾液合併。沉澱以 2% 氯化銨洗液洗滌 10 次, 濾液及洗液留待定  $Mg^{++}$  及  $Ca^{++}$  用。

沉澱用鹽酸 (1:1) 溶解於原生成沉澱的燒杯中, 濾紙用熱水及鹽酸 (1:1) 反復洗滌 7 次, 移入 250 毫升容量瓶中, 用 100 毫升移液管分別取兩份於 250 毫升燒杯中, 一份為定鋁用, 另一份作為定鐵用。

於測定鋁的溶液中加入一滴甲基橙為指示劑, 以氨水和醋酸調整溶液, 使溶液為橙色①, 加 1 毫升 30% 過氧化氫, 加熱到 60~70°C, 加 20 毫升 5% 8-羥基喹啉溶液, 在攪拌下徐徐加入 25 毫升飽和醋酸銨溶液②。保溫 30 分鐘, 用中等密度濾紙過濾, 沉澱以 2% 醋酸銨和醋酸緩衝溶液洗滌至濾液無黃色③。將沉澱放入已恒重的磁坩堝中, 小心灰化④, 然後移置高溫爐中灼燒至 1000°C 約 1 小時, 取出放入乾燥器中, 冷卻稱量, 再置高溫爐中灼燒 15 分鐘, 取出在乾燥器中冷卻稱量, 如此操作直至恒重為止。

計 算:

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \frac{P - P_1 \times 100}{H} - \text{Fe}_2\text{O}_3\%,$$

式中 P——坩埚及沉澱重，以克計；

P<sub>1</sub>——空坩埚重，以克計；

H——試料重，以克計。

註 解

① 此時 pH 應為 3.8。

② 加醋酸銨緩衝後 pH 為 5.4。

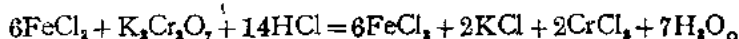
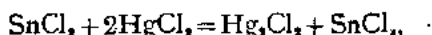
③ 8-羥基喹啉鋁的沉澱不能用水洗滌，以免由於 pH 增高生成鋁的沉澱，使結果偏高。

④ 有機物容易燃燒，故灰化時應特別小心。

## § 6 鐵 的 測 定

方法要點:

氯化鐵被二氯化錫還原後，過量的二氯化錫又以氯化高汞氧化，Fe<sup>++</sup> 在硫酸和磷酸酸性溶液中，以二苯胺磺酸鈉為指示劑，用重鉻酸鉀標準溶液滴定至溶液為紫色，其主要反應方程式如下:



需用試劑:

二氯化錫: 10% 的溶液:

取 10 克 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶於 20 毫升鹽酸內，用水稀釋至 100 毫升。

飽和氯化汞溶液: 將 20~25 克氯化高汞加熱溶解於 500 毫升水中，冷卻後過濾。

硫酸和磷酸的混合酸: 將 150 毫升硫酸 (比重 1.84) 和 150