

鐵礦錳礦分析法

B. C. 綏羅科姆斯基 著

李廣平 譯

重工業出版社

本書係根據蘇聯冶金出版社 1950 年出版的、綏羅科姆斯基著「鐵礦錳礦分析法」一書譯出。原書為增訂第二版。評閱人為化學碩士 B. B. 斯捷平。

書中詳細地敘述了鐵礦、鈦磁鐵礦和錳礦的各種分析方法。所述方法都曾在蘇聯各實驗室的實踐中經過嚴密的考查。作者在敘述中均係根據近代的理論水平加以說明，並且特別注意到了蘇聯分析家們的工作。

本書可供廠礦實驗室工作者參考之用。

本書中譯本曾於 1953 年以「鐵礦石分析法」之名首次出版，但譯文中錯誤很多，當即停售，此次係另由李廣平同志重新翻譯的新譯本。

鐵礦錳礦分析法

B. C. 綏羅科姆斯基 著
李 廣 平 譯

重工業出版社

В. С. СЫРОКОМСКИЙ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЖЕЛЕЗНЫХ РУД
МЕТАЛЛУРГИЗДАТ (МОСКВА—1950)

* * *
鐵 礦 錳 礦 分 析 法
李 廣 平 譯

重工業出版社（北京市灯市口甲45號）出版
北京市書刊出版業營業許可證出字第〇一五號

* * *
重工業出版社印刷廠印

一九五六年三月第一版

一九五六年三月北京第一次印刷（1—1,541）

787 × 1092 · 1/25 190,000 字 · 印張 $8\frac{14}{25}$ 定價（9）1.77 元

書 號 0401

* * *
發 行 者 新 華 書 店

目 錄

第二版序言	8
I. 鐵礦分析法	9
1. 鐵礦中鐵的測定法概述	9
還原的方法	10
二氯化錫	10
三價鈦	12
二價鉻化合物	12
亞硫酸	13
硫化氫	13
鋅	14
鎢	15
鉍	15
銀	17
汞	18
汞齊液的還原作用	19
亞鐵的氧化	19
硝酸	20
溴	20
過硫酸銨	20
氯酸鉀	21
2. 實驗室分析礦樣的製備	21
3. 鐵的測定方法	23
過錳酸鉀法	23
重鉻酸鉀法	28
經作者改良後的重鉻酸鉀法	30
鈦量法	32
驗證法	36
亞鐵的測定	39
不溶鐵的測定	41

4. 水分的測定	42
用電熱空氣乾燥的快速重量法	42
5. 不溶物的測定方法	44
6. 矽酸的測定方法	45
簡化法	45
熔融法	48
動物膠快速法	49
7. 磷的測定方法	51
以焦磷酸鎂狀態測定磷的驗證重量法	56
以鉍酸鉛狀態測定磷的驗證法	61
工業分析方法	62
鈦不存在時磷的測定	63
鈦存在時磷的測定	65
重量法	67
以「黃色沉澱」的狀態測定磷	67
以「藍色沉澱」的狀態測定磷	68
容量法	68
中和滴定法	68
鉍酸鈣法	72
羥基喹啉法	76
快速比色法	78
光電比色法	80
8. 硫的測定方法	87
測定硫的驗證重量法	89
碘容量法——在氧氣流中灼燒	91
氫氣驗證法	97
氣體發生法	100
9. 錳的測定方法	103
仲裁重量法	103
鉍酸鈉驗證法	106
過硫酸銨工業分析法	112
經改良後的過硫酸銨容量法	113
比色法	116

光電比色法	117
10. 氧化鋁的測定方法	119
測定鋁的驗證法——用汞陰極預先將鐵分離	120
測定氧化鋁的工業分析法	123
11. 氧化鈣的測定方法	126
使鈣成爲氧化鈣的重量測定法	128
容量法	128
使鈣成爲鉬酸鈣 (CaMoO_4) 的測定法	129
重量法	129
容量法	130
12. 鎂的測定方法	131
使鎂成爲焦磷酸鎂的測定法	131
使鎂成爲羥嗪啉鹽的測定法	132
13. 一般鐵礦的全分析方法	134
全碳、二氧化碳及有機碳的測定方法	135
全碳的測定	135
二氧化碳的測定	135
有機碳的測定	139
鐵礦全分析的計劃	139
鐵礦中主要元素的分析程序	140
主要組份的測定	140
矽酸的測定	140
三氧化物含量 (R_2O_3) 與鈣、鎂的分離	144
鉛的測定法	147
個別組份的測定法	147
化合水的測定法	149
砷的測定法	149
銅的測定法	152
鉻的測定法	154
鎳的測定法	155
鈷的測定法	157
五氧化二鈳的測定法	162
鉛及鋇的測定法	164

鋅的測定法	166
碱金屬的測定法	169
鉀的分離及測定	171
I. 鈦磁鐵礦分析法	173
1. 鈦磁鐵礦的工業分析方法	173
鐵和鈦的測定法	174
鐵的測定	174
鈦的測定	175
鈾的測定	184
2. 鈦磁鐵礦的全分析	185
全分析的第一方案	185
鐵的分離	187
氧化物含量的分離	187
鈦的分離及測定	188
鈾的測定	189
鎳及鈷的測定	189
鈣及鎂的測定	190
全分析的第二方案	190
全分析的第三方案	191
硫的測定	192
磷的測定	192
錳的測定	192
II. 錳礦分析法	193
1. 錳的測定方法	194
在中性溶液中以過錳酸鉀滴定測定錳	194
以鉍酸鈉法測定錳	196
以過氧化氫滴定測定錳	197
使錳轉化為二氧化錳後，以低價鐵測定錳	199
經舍因改良過的測定錳的過硫酸銨—硝酸銀容量法	201
使錳成為 $Mn_2P_2O_7$ 以測定錳的驗證重量法	202
2. 有效氧的測定	202

以草酸還原二氧化錳的方法測定有效氧.....	203
3. 錳礦的全分析.....	204
鐵的測定.....	204
磷的測定.....	205
矽酸的測定.....	206
銀存在時矽酸的測定.....	206
鋇的測定.....	207
氧化鋁的分離及測定.....	208
鈣和鎂的分離及測定.....	208
鎳的分離及測定.....	209
鈷的分離及測定.....	209
藉醋酸鹽水解法使氮族元素 (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+}) 與 錳、鎳、鈷及鋅分離.....	209
鋅的測定.....	212
碳、二氧化碳、水分及碱金屬的測定.....	212
参考文献.....	213

第二版序言

〔鐵礦錳礦分析法〕第二版與第一版不同之處，是編入了蘇聯科學院冶金研究所和黑色冶金人民委員部技術司在1943年編印的〔鐵礦及錳礦化學分析統一方法〕一書中的許多方法；作者曾直接參加後一書的編寫工作。

鐵礦、錳礦以及鈦磁鐵礦的分析，為蘇聯廠礦實驗室分析檢驗工作中的重要部分，特別是對於蘇聯冶金工業主要原料的鐵礦來說更是如此。

由於含銅、鎳、鎢、鈦、鈳、鋅等元素的複雜礦石及鐵礦新礦床的開採，十分需要有一本近代的鐵礦分析參考書來敘述這些元素的測定方法。

鐵礦、錳礦以及鈦磁鐵礦中所有可能存在的組份的系統分析，在研究礦床及進行其他研究工作時，亦有重大意義。因此，作者亦注意到系統分析手續的介紹。

本書可供廠礦實驗室工作者之用；根據作者意見，亦可作為例行分析操作的手頭參考書。作者特別着重所列分析方法的具體說明；但對分析方法的理論根據亦予以足夠的注意，務使採用此書的實驗室工作者能澈底領會分析過程的機構。

在第二版中，作者增添了磷的光電比色測定法，這是由於考慮到達維道夫（Давыдов）式光電比色計已被廣泛應用，尤以南方的冶金工廠及礦山的實驗室為然。新版中所增添的許多方法（燃燒法測定硫、藉熱空氣乾燥測定水分、用鉬酸鉍測定磷、測定鈦時不用惰性氣體等），均曾在作者指導下在實驗室中進行過仔細的校驗。

讀者如發現書中的錯誤及缺點，能通知作者，則甚為感謝。

斯維爾德洛夫斯克

烏拉爾國立高爾基大學

分析化學教研室

B.C. 綏羅科姆斯基

I. 鐵 礦 分 析 法

蘇聯所產鐵礦，按組成而言，極為多式多樣，實際上差不多包括了礦物學上所知的所有各種鐵礦。

鐵礦的分析，無論在礦山中爲了把送走的礦石分類登記以及礦床採掘的一般監督，或者在工廠中對每批運到礦石的檢查以及高爐爐料的計算等目的，都有必要進行。

鐵礦的測定方法可區分爲以分類爲目的的快速標類分析 (маркировочный анализ) 方法及用於驗證工作和科學研究工作等方面的準確的全分析方法。

進行標類分析時，一般要測定鐵、硫、磷、不溶物（矽酸）、氧化鈣，有時還要測定氧化鋁、氧化鎂及氧化鋅。

標類分析應選擇快速的工業分析方法。

鐵礦的全分析則一般不要求快速，應以較準確的驗證方法進行。

1 鐵礦中鐵的測定法概述

所有鐵的測定方法可分爲兩大類：第一類爲以氧化劑氧化事先被還原的鐵化合物。所用氧化劑爲過錳酸鉀、重鉻酸鉀、鈷酸鉍或四價鉬等。第二類方法則爲以還原劑還原三價鐵化合物，使成二價。所用還原劑爲三價鈦、二氯化錫或二價鉻等。

每種方法均有其特有的優點和缺點。在蘇聯工廠實驗室中應用最廣的在第一類中爲過錳酸鉀法和重鉻酸鉀法，在第二類中爲鈦量法。

以第一類中所列舉的任何一法進行滴定前，應先將鐵的化合物小心還原，使溶液中的鐵全部成爲亞鐵離子 Fe^{2+} 狀態。

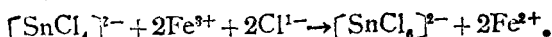
還原的方法

還原高價鐵離子使成低價，可應用多種不同的還原劑。還原劑可為低價化合物的溶液，作用後被三價鐵氧化為高價；或為固體金屬還原劑，作用時將高價鐵化合物還原，本身則氧化並溶解成為離子。

茲將最常用的還原劑列舉如下。

二 氯 化 錫

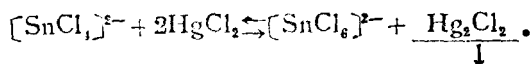
二氯化錫的濃鹽酸溶液為最常用的還原劑。在該溶液中錫成氯代亞錫酸根的絡離子狀態 $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ 存在。溶液中鹽酸濃度愈大時，其還原能力愈強。三價鐵被錫還原的反應如下式所示：



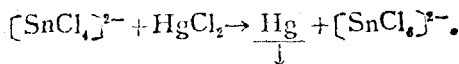
如上式所示，鐵被還原時同時生成氯代錫酸根絡離子的反應，須在高濃度氯離子中、亦即在濃鹽酸溶液中進行。

在常溫時，還原反應進行甚慢，因此，還原應在熱溶液中進行。含高鐵離子的黃色溶液轉變為無色的亞鐵離子時，顏色的變化並不明顯，因此必須加入過量的二氯化錫，以保證還原完全。

必須選用一種氧化劑，以氧化所加入的過量二氯化錫。所採用的氧化劑，須對亞鐵離子無作用而能使錫氧化為高價者。為此目的，通常用氯化汞（昇汞）的飽和溶液，它能使氯代亞錫酸根離子 $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ 氧化為氯代錫酸根離子，本身則生成在實驗條件下不易溶解的甘汞沉澱：



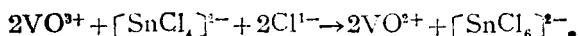
二氯化錫的過量，決不應太多；否則將進一步還原，生成金屬汞：



析出的微細金屬汞沉澱，於滴定時易被過錳酸鉀或重鉻酸鉀的標

準溶液所氧化，使分析結果偏高。此外，溶液由於析出膠態汞而生成暗黑色，妨碍滴定終點的觀察。因此，如還原作用操作得當，應僅現微濁或生成不多的白色甘汞沉澱。如有灰色或黑色沉澱生成時，該分析即作廢，應另取試樣重新進行還原。

除鐵以外，可能存在於鐵礦中的元素僅鈇一種能被二氯化錫所還原。其反應如下式所示：



鈇被還原為四價狀態後，在以過錳酸鉀滴定时，則又被氧化為五價狀態（成 VO^{3+} 離子）。因此，以過錳酸鉀法測定鐵時，必須導入鈇的補正（ $\text{V} \cong \text{Fe}$ ）。

重鉻酸鉀不能氧化四價鈇，因此就不必作鈇的補正。如溶液中含有因用鉑坩堝熔融試樣而可能引入的鉑離子時，二氯化錫能使其還原為金屬狀態。即使鉑量甚微，亦生成棕色或暗黃色的穩定膠態溶液。此時若以二氯化錫還原，終點就無法識別。必須另擇一種下述的還原劑，進行還原。

以二氯化錫使鐵還原並非準確的方法，而基於其正負誤差的互相抵消。此法不宜於測定少量鐵。

一方面，當二氯化錫的過量不足時，鐵的還原反應進行不完全。但另一方面，甘汞沉澱又能顯著地被過量的過錳酸鉀或重鉻酸鉀標準溶液所氧化。這些誤差來自相反的兩個方向，在測定大量的鐵時，差不多恰能抵消。

少量的鐵，如少於 1 毫克時，採用二氯化錫還原法，是不能得到任何滿意結果的。

為使鐵完全還原的二氯化錫加入量更為精確起見，作者建議用一種內指示劑——次甲藍（метиленовая синь）^①。

二氯化錫的鹽酸溶液在 $60 \sim 80^\circ$ 時能迅速地、或在 $30 \sim 40^\circ$ 時能較慢地還原次甲藍，使成無色鹼（лейкооснование）。

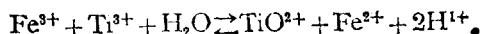
如應用兩種濃度不同的還原劑溶液：二氯化錫的濃溶液，用以還原主要量的鐵以及二氯化錫的稀溶液，用以在次甲藍存在時進行最終

① 鐵礦及錳礦統一分析方法，蘇聯科學院出版，1943年，斯維爾德洛夫斯克。

還原，就能使加入的二氯化錫僅有極微的過量，使鐵的還原非常準確。此微量的二氯化錫，作者建議用含飽和空氣的水氧化之。含飽和空氣的水是能使加入的過量二氯化錫迅速氧化的，其時，由於重新生成次甲藍色體而呈現藍色，便是證明。

三 價 鈦

三價鈦是優良的還原劑，能迅速並定量地還原高價鐵。其反應如下式所示：



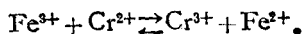
反應能定量地進行，在溫度為 30—35° 時已相當迅速。亦可用次甲藍作指示劑。過量的還原劑可用含飽和空氣的水氧化之。

三價鈦能還原鈦的化合物使成三價狀態。但遇水中的氧時，則三價鈦又能被氧化為四價的鈦醯離子；隨後用重鉻酸鉀滴定時，並不影響分析結果。

二價鉻化合物

二價鉻化合物為非常猛烈的還原劑。 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 體系的氧化-還原電勢等於 -0.40 伏特，即接近於某些金屬如鎳和鐵的電勢。

作者與茹科娃 (К.Н. Жукова) 曾一道提出過以二價鉻溶液還原高價鐵的方法。還原時，二價鉻溶液可任意多加。只要在燒瓶內劇烈震搖 5—10 分鐘，其過量即被空氣中的氧迅速氧化。或放置 15 分鐘亦可。還原反應如下式所示：

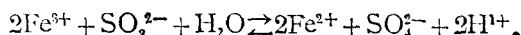


鐵礦中的鈦和鈦，亦能被低價鉻化合物還原為三價狀態。但此二元素均易被空氣中的氧氧化為四價狀態，並不影響以重鉻酸鉀滴定所得的分析結果。由於三價鉻離子是深綠色的，我們認為此法僅宜用於少量鐵的測定，雖然在原則上二價鉻是可以還原任何量的高價鐵的。

● Л.工廠試驗室 (Заводская лаборатория), X, №5, 1945.

亞 硫 酸

亞硫酸，以其氣態的亞硫酸酐應用，還原高價鐵如下式所示：



亞硫酸氣體的還原作用，需在酸度低的溶液中進行。並要指出，還原作用在鹽酸溶液中較在硫酸溶液中易於進行。過量的亞硫酸，需立即通入 CO_2 氣流並煮沸逐去。

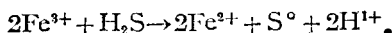
此操作可在燒瓶中進行，瓶口蓋以穿入二玻管的塞子，其一伸至瓶底，另一管則僅通至瓶塞下面，作排氣之用。二氧化硫是否被完全排出，可用以過錳酸鉀染成紅色的水試驗，至不被褪色為止。試驗時以試管盛數毫升的過錳酸鉀稀液，自燒瓶的排氣管通入氣體。

存在於溶液中的過量亞硫酸酐必須立即驅淨。放置時即生成各種連多硫酸 (полисульфоновая кислота)，能被過錳酸鉀所滴定。還原作用的完成與否，可用硫氰酸鹽檢驗，至不生 Fe^{3+} 的反應為止。其法是以毛細玻管取被還原的溶液一滴置瓷坩堝蓋上，以10%硫氰酸鉀一滴檢驗，不應生成紅色。亞硫酸酐在這些條件下僅能還原鐵及還原鈉至四價狀態。

如操作時能遵守必要的條件，此法能得到十分準確的結果，可用作驗證分析 (контрольный анализ)。

硫 化 氫

硫化氫在以前常用作還原劑，現在則應用較少，因為此法有時在某些不太固定的溶液酸度和溫度的條件下會生成能被氧化劑所滴定的穩定的硫化合物。還原反應按下式進行：



還原作用須在約 1N 的硫酸溶液的弱酸度中進行。將溶液置於燒瓶中，如同上節所述。先在冷時通入硫化氫 5~10 分鐘，然後置水浴上再通 30~40 分鐘，隨後取樣檢查看是否已完全還原。

還原作用完畢後，濾去常因被微量重金屬所着色為暗黑色的硫沉澱。接取濾液於另一同大的燒杯中。以含飽和硫化氫的 1N 硫酸溶液

洗滌濾紙。如此時在溶液中呈現析出的硫所致的混濁，可置之不理，往下操作時，即被氧化並溶解。

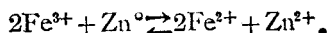
加硫酸 (1:3) 15 毫升，通入二氧化碳，繼續將溶液煮沸約 30—40 分鐘，直至以醋酸鉛試紙試之，無硫化氫的反應為止。將溶液冷卻，但仍不停通入二氧化碳。已被還原的鐵以重鉻酸鉀或過錳酸鉀滴定。

有鈳存在時，以硫化氫還原的方法便不適用，因滴定結果常相差很遠。這是由於鈳對硫化氫的催化氧化作用，生成穩定的低價硫化化合物，在滴定时亦被所用的標準溶液所氧化。

鋅

金屬鋅對鐵的還原作用甚為猛烈，因為鋅有很高的負電勢，等於—0.76 伏特。

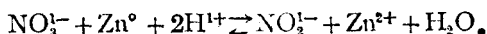
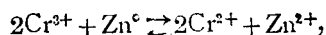
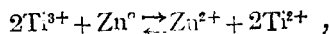
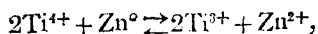
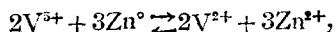
反應如下式所示：



在單純含鐵而不含其他能被還原的離子的溶液中，鋅是理想的還原劑。然而，由於鋅具有很強的還原能力，它能還原鐵礦中通常含有的許多元素，使成較低價。

譬如，鈳能被還原至二價，生成 V^{2+} 離子；鈦被還原至三價，有時至二價，生成 Ti^{3+} 及 Ti^{2+} 二種離子，而以前者居多；鉻被還原至二價，生成 Cr^{2+} 離子；由於加入硝酸使硫化物氧化而可能存在於溶液中的 NO_3^- 離子，也能被鋅所還原，一部分被還原為亞硝酸，另一部分則可被還原為脛氨、胛及其他不固定的、但能被氧化劑所滴定的氮化合物。

這些還原反應，可用如下一系列的方程式表示：

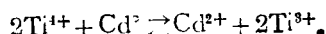
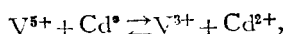
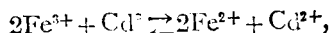


因此，以金屬鋅還原礦石中以及其他天然產品中的鐵是很不相宜

的，因為其他一系列的元素均能被鋅所還原，在隨後滴定時，能導致很大的、並且無法肯定的誤差。誤差之所以不肯定是由於這樣的情況所引起的，就是即使已經知道礦石中所含雜質例如鈦、鉻和鈳的含量百分數，我們也無法確信：第一，它們能被鋅還原成反應的最終產物，即還原到最低價；第二，已被還原的鈦、鈳和鉻在滴定時能迅速地被空氣中的氧所氧化。這樣一來，消耗於滴定這些被還原的雜質的氧化劑的量，只能是不固定的，不能與所含雜質之量成為按化學反應計算的比例。

鎘

金屬鎘具有比較溫和的還原電勢，是極方便的還原劑。其電勢等於 -0.40 伏特，足以使鐵迅速還原，也能使鈦及鈳還原為三價狀態，但不能使鉻、鈦或鈳還原為二價離子。還原的反應，如下列各方程式所示：

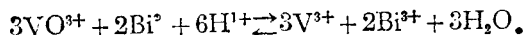
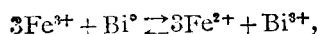


金屬鎘很少應用於鐵的還原。但作為鈦的容量測定（見第 175 頁）中的還原劑，則甚為優越。

鉍

金屬鉍的氧化還原電勢等於 $+0.21$ 伏特。此值足夠使鐵還原，但對還原鈦、鉻為低價，則嫌過高。根據本書作者的研究，鈳能被鉍定量地還原為三價。

還原的反應可用下列方程式表示：



無磷酸存在時，三價鈳能被空氣中的氧迅速氧化。若令溶液在開口燒瓶中放置 30—40 分鐘，被還原的鈳將全被氧化為四價。

鉍是極方便的還原劑，無論在鹽酸或硫酸溶液中均能迅速進行還原。為避免鹼式鉍鹽的析出，酸度不應低於 $2N$ 。