

# 鉍的容量分析

## 1. 高錳酸鉀滴定法中草酸鉍沉澱完全的研究

陳永兆 周逸樵

(化學系)

### 前 言

用容量法測定鉍的方法之一,是使鉍成草酸鹽沉澱,將母液濾出後,加水加熱水解,使成鹼性草酸鉍,然後過濾洗淨,用酸將沉澱溶解,以標準高錳酸鉀溶液滴定所析出的草酸,從高錳酸鉀的消耗量,從而計算出鉍的成份。此方法是 Muir<sup>[1]</sup> 在 1878 年提出的。其後,在 1882 年, Muir 與 Robbs<sup>[1]</sup> 等改以一定量的草酸鉀 ( $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ) 為沉澱劑,在醋酸存在下,生成  $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot K_2C_2O_4$  複鹽後,用標準高錳酸鉀溶液滴定剩餘的草酸鉀溶液。以上所記載的都是基于鉍能與草酸形成難溶的化合物,其不同之處,在於前者是用高錳酸鉀溶液滴定草酸鉍沉淀所析出的草酸離子,而後者則滴定剩餘的草酸鉀。1902 年 Warwick 與 Kyle<sup>[2]</sup> 提出利用 Muir 之方法以測定鉍礦中之鉍。鉍的重量分析方法有使鉍沉澱成  $BiOCl$ ,  $BiOI$ ,  $BiPO_4$  等,方法雖較為準確,但費時間頗長。至於高錳酸鉀滴定法準確度雖不及重量法之高,但費時較短, Scott<sup>[3]</sup> 曾提出此法用於工業分析上,是有足夠的準確度的。丘明機<sup>[4]</sup> 曾作鉍的重量分析法 ( $HCl$  沉澱法與  $KI$  沉澱法) 與高錳酸鉀滴定法測定礦樣中的鉍的比較試驗,提出高錳酸鉀滴定法所花時間較短(約一天完成)且差額較小。目前一些分析單位是採用高錳酸鉀滴定以測定鉍礦中鉍的成份,但是有時發覺結果不很一致,方法不夠快速。我們以鉍的含量是從溶解草酸鉍沉澱所析出的草酸離子而確定,假如沉澱不完全,或者草酸共沉澱過多,是會影響分析結果的。從 Muir 與 Robbs<sup>[1]</sup> 的研究,草酸鉍 [ $Bi_2(C_2O_4)_3$ ] 能與草酸鉀 [ $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ] 生成複鹽,今此法所採用的沉澱劑不是高草酸鉀而是草酸或草酸鉍,雖可能不成複

鹽，但草酸的共沉澱一定不能避免，共沉澱的多寡，是視乎草酸鉍沉澱與母液共存時間多少而決定。在規定的方法中，草酸或草酸鉍加入後，加熱至沸約五分鐘，靜置，用傾注法分去母液，然後加水加熱水解，使成鹼性草酸鹽  $\text{Bi}(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4$  沉澱，文獻上未有提及草酸鉍沉澱的陳化時間。這樣，我們估計在草酸鉍沉澱後與母液接觸時間的久暫，可能會影響分析結果。因此我們進行草酸鉍沉澱後控制陳化時間，然後進行後一部分分析工作之研究，以觀察草酸鉍的沉澱完全程度，從而找出最適宜的陳化時間，以補現行方法上一些分析條件之不足。至於探求鉍的快速分析方法，另作研究，以后再提出。

## 實 驗

### 1. 試劑的配制與標定

(1) 標準鉍溶液——精確稱取硝酸鉍  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，分析純，北京試劑研究所出品) 23.2800 克，以 15 毫升濃硝酸使之溶解，傾注於 1 升容量瓶中，然後以每升含有 35 毫升濃硝酸的蒸餾水洗滌燒杯及釋至刻度。硝酸鉍的純度是預先用磷酸鉍重量法<sup>[5]</sup>測定。含  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  為 97.45%，即相當於含 Bi 42.00%。計算結果，每毫升上述溶液含 Bi 9.779 毫克。

(2) 標準高錳酸鉀溶液——0.1N 左右，用草酸為基準物質以標定之。<sup>[6]</sup>

(3) 其他試劑： $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:3)； $\text{HCl}$  (1:1)； $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3)

$\text{NaOH}$  (0.3~0.4N) 作檢定草酸鉍沉澱洗滌是否完全之用。

### 2. 試驗方法：

第一部份——按照 Scott's Standard Methods of chemical Analysis 所記載的方法<sup>[8]</sup>，控制陳化時間，以觀察草酸鉍的沉澱情況；

第二部份——固定陳化時間，用不同量的鉍，以觀察鉍的沉澱情況；

第三部份——在草酸鉍沉澱後，用  $\text{NH}_4\text{OH}$  中和至  $\text{PH}_4$  之間，（以甲基橙作指示劑）然後控制陳化時間，以觀察草酸鉍沉澱情況。

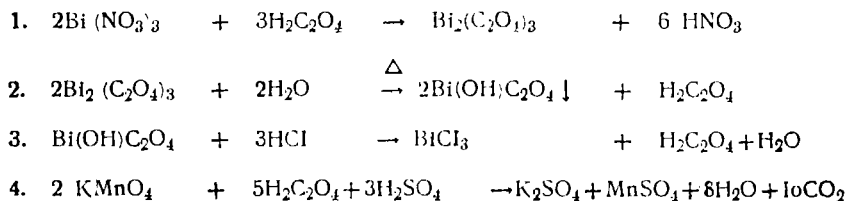
目的在於探求更有利于草酸鉍的沉澱的條件。

準確吸取標準硝酸鉍溶液若干毫升並注入 250ml 燒杯中，加入 100 毫升蒸餾水，並加入約 4 克草酸，攪拌後，加熱至沸約 5 分鐘，然後按照預定陳化時間靜置。放置畢，用傾注法將清液濾出，加入熱蒸餾水約 50 毫升，加熱至沸，稍靜置，又用

傾注法過濾，然後再將留在燒杯中的沉澱加水 50 毫升，加熱水解，如是進行水解四次。水解畢，將沉澱轉入濾器上，以熱水洗滌沉澱，至濾液不呈酸性反應為止。（取 10—15 毫升濾液，加 2 滴酚酞，加入 1 滴 0.03N NaOH，如呈粉紅色，即可停止洗滌）。洗畢，將盛過澱之燒杯放於漏斗之下，以 5 毫升 HCl (1:1) 將 Bi(OH)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 沉澱溶解，以 100 毫升蒸餾水分次洗滌濾器，並加熱使全部沉澱溶解。加入 4 滴酚酞，以 NH<sub>4</sub>OH (1:1) 中和，然後加入 15 毫升 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3)，在水浴上加熱至 70°—80°C，用標準高錳酸鉀溶液滴定至終點。

關於第三部分的試驗，是在草酸鉍沉澱後，即以甲基橙為指示劑，以 NH<sub>4</sub>OH (1:1) 中和，至溶液呈黃色，然後按照指定時間放置，以後手續，與上述相同。

基本反應：



### 實驗結果

表一、按照 Scotts Standard Methods of Chemical Analysis 所記載之方法所得的結果。

KMnO<sub>4</sub> 的溶液的濃度為 0.0694N

每毫升  $\approx$  0.01013 克 Bi

Bi 的取量 克	沉澱陳化時間 小時	KMnO <sub>4</sub> 溶液的用量 毫升	Bi 的測量 克	鉍的沉澱程度 %
0.2445	2	24.01	0.2482	99.45
0.2445	4	24.25	0.2456	100.48
0.2445	8	24.80	0.2513	102.78
0.2445	24	25.00	0.2533	103.58

圖一、陳化時間與草酸鉍的沉淀程度的關係（從表一畫出）

表 2. 固定陳化時間為 24 小時, 變更 Bi 樣的用量所得的結果。

每毫升 0.1213 N  $\text{KMnO}_4$  溶液  $\equiv$  0.01267 克 Bi

Bi 的取量 克	沉澱陳化時間 小時	$\text{KMnO}_4$ 溶液用量		Bi 的測定量 克	Bi 的沉澱程度 %
		N	毫升		
0.04890	24	0.09694	4.94	0.05015	102.55
0.09780	24	0.1213	7.99	0.1013	103.55
0.1467	24	0.1213	11.97	0.1517	103.40
0.2445	24	0.09694	25.00	0.2533	103.58

表 3. 在草酸鉍沉澱後, 以甲基橙作指示劑, 用  $\text{NH}_4\text{OH}$  中和, 然後控制陳化時間所得的結果。 $\text{KMnO}_4$  溶液的濃度為 0.09694 N

Bi 的取量 克	沉澱陳化時間 小時	$\text{KMnO}_4$ 液溶用量 毫升	Bi 的測定量 克	Bi 的沉澱程度 %
0.2445	15分鐘	24.38	0.2470	101.06
0.2445	2	24.53	0.2485	101.65
0.2445	4	24.60	0.2492	101.95
0.2445	8	24.85	0.2518	103.00
0.2445	24	25.00	0.2533	103.58

## 討 論

從表 1, 可以看出草酸鉍的沉澱與陳化時間是有很大的關係。在陳化時間不足時, 鉍沉澱是不全完, 使結果過低。在預試實驗時, 曾將沉澱後即過濾的濾液放置一夜, 明顯地看出有相當多的草酸鉍結晶留於盛器之底, 這更足夠說明在草酸鉍沉澱後, 即進行水解是不洽當, 必然引起結果過低。但是陳化時間過長, 草酸共沉澱過多, 以致結果過高。從表 2, 可以看出鉍的取作分析量雖有很大的不同, 但都經過廿四小時的放置, 其結果均超過理論量 3.5% 左右, 這說明有 3.5% 以上的草酸共沉淀所致。表 2 的結果更可以證明表 1 的結果的可靠性, 亦即草酸鉍的沉澱與陳化時間有直接關係。圖 1 顯示了百份之一百的鉍的沉澱時, 陳化時間是極近三小時半。我們認為放置三小時半, 鉍可能沉澱不完全, 但草酸的共沉淀, 使正負誤差互

相抵消而得出理論值百份之一百的結果。因此，我們建議在用高錳酸鉀滴定法測定鈹時，試樣加入草酸後，應放置三小時半，然後將母液傾出進行水解。這樣，不獨分析的不一致性可以免除，而且更可以準確地接近真實值了。

至於待草酸鈹沉澱後，以甲基橙作指示劑，用氫氧化銨中和然後控制陳化時間的方法，從實驗結果證明此法是不適用的，因為雖然立刻濾去母液，即不給以陳化時間，草酸的共沉澱亦不少，使結果超過理論量百份之一百以上。我們認為在酸性溶液中，草酸電離出來的大都是  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  離子，只有極少部分是  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  離子，因此草酸鈹的沉澱要費一些時間，才能完全沉澱，同時  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  離子存在於溶液中不多，故被吸附的也不多。但當溶液變為近中性時，溶液中幾幾乎只有  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  離子，因此草酸鈹的沉澱快，而  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  離子的被吸附也更甚。在實驗過程中，我們觀察到，當溶液被氫氧化銨中和時，晶狀的草酸鈹沉澱逐漸變成有些膠狀質，使洗滌與過濾均感困難。這更證明  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  離子之被吸附更為嚴重所致。總之，在草酸鈹沉澱後，用氫氧化銨中和溶液，原意冀能縮短陳化時間，使沉澱完全。實驗證明，因草酸共沉澱過份嚴重，使即使將沉澱過濾而結果亦過高，而且也令到洗滌與過濾都發生困難，故無推薦之價值。

## 結 語

從研究結果，我們認為在採用 Scott's Standard Methods of chemical Analysis 一書所記載的 Warwick 與 Kyle 的高錳酸鉀滴定法測定鈹時，在草酸沉澱後，應放置三小時半才進行水解，是會使分析結果更接近真實值的。

## 參 考 文 獻

- (1) Muir and Robbs, J. C. S. 1882, 41 1-4.
- (2) Warwick and Kyle, chem, News, 1902, 75, 3-4.
- (3) Scott's revised by Furman: Standard Methods of Chemical Analysis 5th ed. vol, I, 157 頁
- (4) 丘明機, 化學世界, 1955, 10, 273-275.
- (5) Hillebrand, Lundell, Bright and Hoifman; Applied Inorganic Analysis, 2nd 3d. P238
- (6) Алексеевский 等著: 定量分析, 中冊, 382 頁。

此文於 1956 年 12 月 11 日到收。