

ZONGHE SHEJI YANJIUXING HUAXUE SHIYAN

综合 设计 研究性

化学实验

主编 朱棉霞

江西高校出版社

工科院校化学实验教材

综合 设计 研究性化学实验

主 编 朱棉霞

副主编 王竹梅 展红全

江西高校出版社

图书在版编目(CIP)数据

综合 设计 研究性化学实验/朱棉霞主编. —南昌:江西高校出版社, 2008.8

ISBN 978 - 7 - 81132 - 384 - 9

I. 综... II. 朱... III. 化学实验 IV. 06 - 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008) 第 123443 号

出版发行	江西高校出版社
社 址	江西省南昌市洪都北大道 96 号
邮 政 编 码	330046
总编室电话	(0791)8504319
销 售 电 话	(0791)8508191
网 址	www.juacp.com
印 刷	南昌市光华印刷有限责任公司
照 排	江西太元科技有限公司照排部
经 销	各地新华书店
开 本	787mm × 960mm 1/16
印 张	13.5
字 数	279 千字
版 次	2008 年 8 月第 1 版第 1 次印刷
印 数	1 ~ 3000 册
书 号	ISBN 978 - 7 - 81132 - 384 - 9
定 价	22.80 元

版权所有 侵权必究

前 言

化学是一门实践性很强的学科。纵观化学发展的历史,我们不难发现,化学这门学科的每一步前进,无论是早期人类对物质化学性质无即成理论的摸索,还是近现代人们利用即成理论把化学学科推向前进所做的一切工作,无不是运用实验的方法来建立理论或证明理论。可以毫不夸张地说,离开了实验,化学的发展寸步难行。

基于上述事实,大学化学教育一直以来都将实验教学作为教学内容的一部分,以引导学生自己动手去验证书本上的即成理论,帮助学生更好的掌握和理解这些理论。这一教学方法在长期的化学教育实践中被证明是有效的。但是传统的实验教学中存在不少问题,如:教学方法上重灌输而轻操作,重结果而轻过程,实验室管理上重收管而轻开放,重实验数量而轻实验质量等等。因此,近年来全国各工科高校纷纷将实验教学的改革放在教学改革中很重要的位置上,《综合、设计、研究性化学实验》正是在这一背景下出现的。

所谓综合,指的是多个理论、多种实验方法、多项操作技能的综合,相对于以往的独立实验来讲,学生在其中能更全面系统的温习和验证理论课上的所学;所谓设计,指的是对实验原理、实验方法、实验步骤的设计,其关键在于创新;研究性实验是指提出研究课题及研究目标,让学生设计实验研究方案,进行实验并对实验结果进行分析和讨论而形成结论的实验。通过综合性、设计性和研究性实验教学,我们希望学生不再是简单地按照实验指导书上的流程无目的性的操作实验,而是真正地通过思考,运用科学的实验方法进行实验。他们要了解实验的设计意图和现实意义,要查阅实验的相关资料,掌握实验运行的支撑理论,还要自己动手设计实验流程,准备实验所需的仪器,并且对实验的结果做出预期和分析。

本书正文分为综合性、设计性和研究性实验三个部分,共 43 个实验。这是我们结合一般工科院校特点,通过长期的实验教学实践,从大量实验中精选出一部分编写成这本教材。

本书主编为朱棉霞,副主编为王竹梅、展红全。参加编写的人员还有舒凯征、洪燕、赵戈、黄丽群、李菊梅。

由于编者水平有限,加之时间匆促,定有许多不足之处,错误在所难免,敬请各位使用教材的老师 and 同学批评指正。

编 者

2008 年 8 月

目 录

第一部分 综合性实验

实验一	硅酸盐岩石的系统化学全分析	1
实验二	水泥熟料中 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 和 MgO 含量的测定	8
实验三	常见阳离子的分离和鉴定	13
实验四	金属材料表面电化学处理	23
实验五	磷化液的制备及钢铁表面的磷化	27
实验六	废水中铬(VI)含量的测定及其处理	31
实验七	地区环境水质分析	36
实验八	去离子水的制备与水质分析	42
实验九	非化学计量化合物 Na_xWO_3 的制备和鉴定	46
实验十	硫酸铜和硫酸锌的制备及产品质量分析	51
实验十一	硫酸四氨合铜(II)制备及配离子的组成测定	55
实验十二	三氯化六氨合钴(III)的制备与组成分析	60
实验十三	废干电池的综合利用	63
实验十四	树脂整理催化剂中各种离子含量的测定	67
实验十五	电动势法测定化学反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$	74
实验十六	表面张力的测定和溶液中的等温吸附	79

第二部分 设计性实验

实验十七	用废牙膏皮为原料制备氢氧化铝	85
实验十八	“胃舒平”药片中铝、镁含量的测定	88
实验十九	高铝(Al_2O_3)的测定	91
实验二十	石灰石或白云石中钙、镁含量的测定	93
实验二十一	高锰酸盐—重铬酸盐混合物的分析 ——二元混合物的分光光度测定法	96
实验二十二	大环配合物 $[\text{Ni}(\text{14})_4, 11\text{-二烯}-\text{N}_4]\text{I}_2$ 的合成和特性	99
实验二十三	纳米颜料的制备	102
实验二十四	溴酸钾法测定苯酚	105
实验二十五	核酸含量的测定	108

实验二十六	磷酸盐耐热涂料的制备	110
实验二十七	乙酰苯胺的制备	114
实验二十八	有机未知物的鉴定	119

第三部分 研究性实验

实验二十九	添加剂对陶瓷泥浆稳定性影响的研究	122
实验三十	熔盐法制钛酸铋钠无铅压电陶瓷	125
实验三十一	压电陶瓷表面化学镀铜及镀层性能研究	128
实验三十二	Ti-ZSM-5 分子筛的合成与其光催化性能的研究	130
实验三十三	溶胶-凝胶法制备 TiO ₂ 光催化薄膜	132
实验三十四	共沉淀法制备钛酸铝超微粉体的工艺研究	135
实验三十五	水热合成法制备纳米氧化锌材料	137
实验三十六	草酸根合铁(Ⅲ)酸钾的制备及其组成的确定	140
实验三十七	电极活性材料钴酸锂的制备及性质研究	145
实验三十八	KDP(磷酸二氢钾)晶体的合成和表征	148
实验三十九	改性活性硅酸(PSA)的制备及其水处理性能的研究	151
实验四十	高分子量聚乳酸的制备	153
实验四十一	聚合物胶粘剂的制备及性质测定	156
实验四十二	水解聚马来酸酐的合成及其阻垢性能的研究	158
实验四十三	块状模塑料(BMC)的制备与成型工艺研究	161

附录

一、常用仪器与设备	164
二、常用数据表	184

主要参考文献	206
--------------	-----

第一部分 综合性实验

实验一 硅酸盐岩石的系统化学全分析

一、实验背景

硅酸盐岩石是硅酸盐工业的主要原料,其化学分析是企业化验室工作的一部分,分析结果的准确与否,直接反映出化验室的工作水平,与工业生产质量有着密切的联系。

二、实验研究目的

1. 学习用碱熔融分解试样的操作技术。
2. 了解用动物胶重量法测定硅酸盐试样中 SiO_2 的原理和方法。
3. 掌握非晶型沉淀的过滤、洗涤、灼烧的操作技术。
4. 掌握多种离子共存时,消除或掩蔽干扰的方法。
5. 掌握邻二氮杂菲分光光度法测定铁的方法。

三、实验原理

硅酸盐在自然界分布很广,且绝大多数硅酸盐是不溶于酸的,因此,试样通常需用碱熔融法分解。试样可用 NaOH 熔融分解,经分解后,硅的化合物将转化为易溶于水的硅酸钠,金属氧化物转化为氢氧化物,熔融物以适当的热水和浓盐酸浸取,则金属氧化物转化为氯化物,硅酸钠转化为硅酸。大部分以水凝胶状的 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 析出,带有不定数的结晶水,这些结晶水需经高温灼烧才能除尽,有少部分硅酸仍以水溶胶状留在溶液之中。

硅酸具有较强的亲水性,在溶液中带有负电荷,而动物胶是一种富含氨基酸的蛋白质,在水溶液中具有很强的亲水性,在盐酸介质中吸附 H^+ 而带正电荷。根据胶体相互聚沉的原理,在浓盐酸介质溶液中加入适当的动物胶,利用它的正电荷与硅酸的负电荷产生的胶聚作用,可使硅酸沉淀完全。

硅酸沉淀即使经灼烧,还可带不挥发性的杂质铁、铝等化合物,所以,在精密的分析中,经灼烧的沉淀还需用氢氟酸和硫酸处理,使 SiO_2 转化为 SiF_4 挥发“逸出”,再经灼烧、称重,以两次称量之差得到纯 SiO_2 的重量。

将分离二氧化硅后的滤液用 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液控制试液 pH 值为 5~6 的条件下,加入过量 EDTA 与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 等离子作用后,以 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 滴定过量的 EDTA,根据所消耗的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 用量,求得 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 的氧化物总量。

将分离二氧化硅后的滤液用三乙醇胺掩蔽铝、铁,用 KOH 溶液调整 pH 值达到 12,以钙黄绿素-酚酞混合指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定 CaO 。另取分离二氧化硅后的溶液,用三乙醇胺掩蔽铝、铁后,用氨水调整 pH 达到 10,以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂,以 EDTA 标准溶液滴定 CaO 和 MgO 含量,用差减法求出 MgO 含量。

用盐酸羟胺还原铁(Ⅲ)离子为铁(Ⅱ),在 pH 值为 2~3 的介质中与邻二氮杂菲生成红色配合物,用分光光度计在 510nm 处测量其吸光度。

四、实验用品

1. 仪器

分析天平、分光光度计、高温电炉、电炉、烘箱、干燥器、银坩锅、蒸发皿、瓷坩锅、锥形瓶等。

2. 试剂

(1) NaOH (A.R., 固体粒状)

(2) HCl (A.R., 密度 $1.19\text{g}/\text{cm}^3$)

(3) $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液:取 50mL 浓盐酸配成 100mL 溶液

(4) 1% 动物胶(新配制):取动物胶 1g 于 100mL 温水中,在水浴中加热至 70°C 左右,搅拌至完全溶解。

(5) $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3

(6) 约 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液:取 7.5g EDTA 溶于水中稀释至 1L,并用 ZnO 标定(标定方法查资料)。

(7) 醋酸-醋酸钠缓冲溶液:称取 200g 乙酸钠($\text{NaAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,加 6mL 冰乙酸用水稀释至 1000mL,摇匀。

(8) ZnO 标准溶液:准确称取 0.4g 左右氧化锌粉(预先 800°C 灼烧至恒重)置于烧杯中用 20mL $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶解移入 250mL 容量瓶中冷却至室温,用水稀释至刻度摇匀,计算其浓度。

(9) 约 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液:称取 8.8g 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶解在水中,用乙酸调整 pH 值至 5.7,过滤,加水至 2L。

(10) 乙酸锌标准溶液的标定:取 25mL 约 0.02mol/L EDTA 标准溶液放入锥形瓶中,加 10mL $\text{pH} = 5 \sim 6$ $\text{NaAc} - \text{HAc}$ 缓冲溶液,加 2~3 滴 $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 二甲酚橙溶液,用 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液滴定至橙红色为终点,记下读数,并计算 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液的浓度。

(11) 二甲酚橙指示剂, $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

(12) 氨水(1+1)

(13) HCl (1+4)

(14) 20% 六亚甲基四胺溶液

(15) 钙黄绿素 - 酚酞混合指示剂:称取 0.1g 钙黄绿素,加 0.06g 百里酚酞和 10g KCl ,研细烘干备用。

(16) $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液:称取 KOH 220g,溶于 1L 水中,贮于塑料瓶中。

(17) 三乙醇胺溶液

(18) 酸性铬兰 K - 萘酚绿 B 指示剂:酸性铬兰 K:萘酚绿 B: $\text{KCl} = 1:35:40$

(19) $\text{pH} = 10$ 的 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液,67.5g 氯化铵溶解在 200mL 水中,加入 570mL 氨水,加水至 1000mL。

(20) 约 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液。

(21) 甲基橙指示剂

(22) 10% 盐酸羟胺溶液

(23) 邻二氮杂菲溶液 $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$:0.5g 邻二氮杂菲溶解在 100mL 乙醇(6+4)中。

(24) 铁标准溶液

① $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铁标准溶液:准确称取 0.864g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 置于烧杯中,加 30mL $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶解,再移入 1L 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

② $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铁标准溶液

(25) $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc 溶液

(26) 对硝基苯酚

五、实验操作要点

1. SiO_2 的测定——动物胶重量法

先在银坩锅底部盖一层重约 2.5 克的 NaOH ,然后在分析天平上精确称取在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥过的试样 0.45~0.55g,置于银坩锅中的 NaOH 上,最后再在试样上面盖一层重约 2.5 克的 NaOH ,盖上盖子。

将装有试样的银坩锅放入高温电炉内,在 300°C 左右保持 10 分钟,逐渐升温至 $600^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$,保持 10~15 分钟,此时试样应全部熔融。关闭马弗炉(待炉

稍冷后可将预先准备好的瓷坩锅放入马弗炉内恒重),先取出银坩锅盖放入蒸发皿中,再取出银坩锅并转动坩锅使熔融物尽量薄地凝结于坩锅壁上,稍冷后,将坩锅直立放入 8~12cm 有柄瓷蒸发皿中,再在银坩锅内滴加半坩锅沸水,待熔融物大部分脱落后,取出坩锅,用水及稀盐酸冲洗干净(注意应控制溶液的体积,以免体积过多)。

在得到的溶液中,加入 20mL 浓盐酸,在水浴锅上,捣碎蒸发至干(应蒸到发白),再加浓盐酸 25mL,微热使其中盐类溶解,在水浴上保持 70℃~80℃,加入 10mL 1% 动物胶溶液,充分搅拌 4~5 分钟,加 20mL 沸水,搅匀,用中速定量滤纸过滤,滤液倒入 250mL 容量瓶中,先用 1mol·L⁻¹ 热盐酸洗涤 4~5 次,再用热水洗涤至无氯离子(用 AgNO₃ 检验),滤液及洗涤液保存在 250mL 容量瓶中,冷却至室温,用水稀释至标线,摇匀,供测 Fe³⁺、Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 用。取出滤纸和沉淀,放入已恒重的瓷坩锅中,放到电炉上进行灰化滤纸操作(至全部变为白灰,灰化完全)。

将灰化后的瓷坩锅放入高温电炉内,升温至 950℃~1000℃,灼烧 30 分钟取出待稍冷后置于干燥器中冷却至室温,称量直至恒重,算含量:

$$\text{SiO}_2 \% = (G_2 - G_1) / G \times 100\%$$

其中, $G_2 - G_1$ 为 SiO₂ 的重量, G 为试样重量, G_1 为瓷坩锅重量(克)

2. Al₂O₃ 的测定(R₂O₃)

准确移取滤液 25mL 于烧杯中,再以移液管加入 0.02 mol·L⁻¹ EDTA 溶液 25mL(其用量也可视试液中的 Fe₂O₃ 含量来确定),加 50mL 沸腾蒸馏水,加热至 60℃~70℃,加入 1~2 滴 0.1% 对硝基苯酚指示液用(1+1)氨水中和溶液至呈深黄色,再逐滴加入(1+4)HCl 至黄色刚褪去,加入 10mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液,加热煮沸 2~3 分钟,冷却后加入少量二甲酚橙指示剂,以 0.02 mol·L⁻¹ Zn(Ac)₂ 标准溶液滴定至溶液出现微红色为终点,记下所消耗的 Zn(Ac)₂ 标准溶液的体积 V₁。

$$\text{R}_2\text{O}_3 \% = \frac{(25 \times c_{\text{EDTA}} - V_1 \times c_{\text{Zn(Ac)}_2}) \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \times 25 / 250 \times G \times 100} \times 100\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \% = \frac{(25 \times c_{\text{EDTA}} - V_1 \times c_{\text{Zn(Ac)}_2}) \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \times 25 / 250 \times G \times 100} \times 100\% - 0.638 \times (\text{Fe}_2\text{O}_3 \% + \text{TiO}_2 \%)$$

3. CaO、MgO 的测定

准确移取滤液 25mL 置于 400mL 烧杯中,加水至 100mL 左右,加入(1+2)三乙醇胺 5mL,加甲基橙一滴,缓缓加入 4mol·L⁻¹ KOH 溶液至溶液恰好变黄,再过量 10mL,加水稀释至 200mL,加入钙黄绿素-酚酞混合指示剂少许,以 0.01mol·

L^{-1} EDTA 标准溶液滴定至荧光绿消失,突变玫瑰红为终点。记下 V_1 。另移取除去 SiO_2 的试液 25mL,置于锥形瓶中,加水至约 150mL,缓缓加入(1+2)三乙醇胺 5mL,加(1+1)氨水 20mL,加 20mL $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液,加酸性铬兰 K-萘酚绿 B 指示剂少许,以 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定至稳定蓝色,即为终点,此为 CaO 和 MgO 含量。记为 V_2 。

$$\text{CaO}\% = \frac{cV_1 \times M_{\text{CaO}}}{25/250 \times G \times 1000} \times 100\%$$

$$\text{MgO}\% = \frac{c(V_2 - V_1) \times M_{\text{MgO}}}{25/250 \times G \times 1000} \times 100\%$$

式中: V_1 ——滴定钙含量时所消耗的 EDTA 标准溶液的体积 mL

V_2 ——滴定钙、镁总量时所消耗的 EDTA 标准溶液的体积 mL

c ——EDTA 标准溶液物质的量浓度

M_{CaO} 、 M_{MgO} ——分别为 CaO、MgO 的摩尔质量

G ——试样重 g

4. 灼烧减量的测定(用分析天平)

精确称 1g 左右试样,置于灼烧至恒重的坩锅中,将盖斜置于坩锅上,放入高温电炉中,从低温逐渐升温至 $(1025 \pm 25)^\circ\text{C}$ 。灼烧一小时,取出坩锅于干燥器中,冷却至室温,称重,再于上述温度灼烧 15 分钟,冷却后称重反复操作至恒重。

$$\text{灼烧减量} = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100\%$$

G_1 ——灼烧前坩锅及试样重量

G_2 ——灼烧后坩锅及试样重量

G ——试样重

5. Fe_2O_3 含量的测定(用分析天平)

(1) 测量条件试验

吸收曲线的测绘:准确吸取 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铁标准溶液 5mL 于 50mL 容量瓶中,加入 10% 盐酸羟胺溶液 1mL,摇匀,稍冷,加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc 溶液 5mL 和 0.1% 邻二氮杂菲溶液 3mL,以水稀释至刻度,在 721 型分光光度计上,用 2cm 比色皿,以水为参比溶液,在波长从 570nm 至 430nm,每隔 10nm 或 20nm 测一次吸光度(其中 530~490nm,每隔 10nm 测一次)。然后以波长为横坐标,吸光度为纵坐标绘制出吸收曲线,从吸收曲线上确定最大吸收波长(λ_{max})。

(2) 标准曲线的测绘

取已编号的 6 只 50mL 容量瓶,分别准确移取 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铁标准溶液:①0 mL,②2.0 mL,③4.0 mL,④6.0 mL,⑤8.0 mL,⑥10.0 mL 于①~⑥号 6 只容量

瓶中。然后各加 1mL 10% 盐酸羟胺, 摇匀, 2min 后, 再各加 5mL $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc 溶液及 3mL 0.1% 邻二氮杂菲, 以水稀释至刻度, 摇匀。在分光光度计上, 用 2cm 比色皿, 在最大吸收波长处, 测定各溶液的吸光度。然后以波长为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制出标准吸收曲线。

(3) 试样中铁含量的测定

准确吸取 5mL 除 SiO_2 的溶液代替标准溶液, 按上述步骤测定吸光度。

六、实验结果与讨论

1. SiO_2

G	G_1	G_2	$\text{SiO}_2\%$

2. Al_2O_3

$$c_{\text{EDTA}} = c(\text{Zn}(\text{Ac})_2) =$$

	1	2	平均
$V(\text{Zn}(\text{Ac})_2)$			
$\text{R}_2\text{O}_3\%$			
$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \text{R}_2\text{O}_3\% - \text{Fe}_2\text{O}_3\% - \text{TiO}_2\% =$		

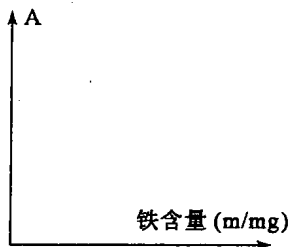
3. CaO 、 MgO

	1	2	平均
$C_{\text{EDTA}}(\text{mol/L})$			/
$G(\text{试样})$			/
$V_1(\text{mL})$			/
$V_2(\text{mL})$			/
$\text{CaO}\%$			
$\text{MgO}\%$			

4. 烧失量

烧前试样重(g)	烧后试样重(g)	烧失量

5. Fe_2O_3



内容	1	2	平均
待测 A			
$\text{Fe}_2\text{O}_3\%$			

6. 实验结果:

成分	$\text{SiO}_2\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{CaO}\%$	$\text{MgO}\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\%$	烧失量
含量(%)						

七、思考题

1. 用重量法测定 SiO_2 含量的实验中,加动物胶的目的是什么?
2. R_2O_3 的测定中,R 代表哪些元素?
3. 哪些是邻二氮杂菲分光光度法测定铁的适宜条件?

实验二 水泥熟料中 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 和 MgO 含量的测定

一、实验背景

水泥熟料是调和生料经 1400°C 以上的高温煅烧而成的。通过熟料分析,可以检验熟料质量和烧成情况的好坏,根据分析结果,可及时调整原料的配比以控制生产。

目前,我国立窑生产的硅酸盐水泥熟料的主要化学成分及其控制范围,大致如下:

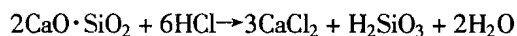
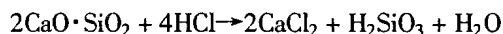
化学成分	含量范围	一般控制范围
SiO_2	18% ~ 24%	20% ~ 22%
Fe_2O_3	2.0% ~ 5.5%	3% ~ 4%
Al_2O_3	4.0% ~ 9.5%	5% ~ 7%
CaO	60% ~ 67%	62% ~ 66%
MgO		< 4.5%
SO_3		< 3.0%

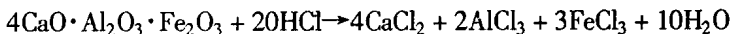
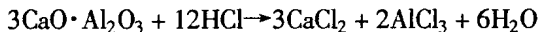
二、实验研究目的

1. 掌握配位滴定的几种测定方法——直接滴定法、返滴定法和差减法,以及这几种测定法中的计算方法。
2. 掌握水浴加热、沉淀洗涤等操作技术。

三、实验原理

水泥熟料中碱性氧化物占 60% 以上,因此易被酸分解。水泥熟料主要为硅酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、铝酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)和铁铝酸四钙($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)等化合物的混合物。这些化合物与盐酸作用时,生成硅酸和可溶性的氯化物,反应式如下:



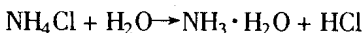


硅酸是一种很弱的无机酸,在水溶液中绝大部分以溶胶状态存在,其化学式应以 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示。在用浓酸和加热蒸干等方法处理后,能使绝大部分硅酸水溶胶脱水成水凝胶析出,因此可以利用沉淀分离的方法把硅酸与水泥中的铁、铝、钙、镁等其他组分分开。

本实验中以重量法测定 SiO_2 的含量。

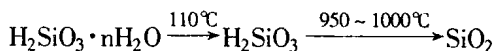
在水泥经酸分解后的溶液中,采用加热蒸发近干和加固体氯化铵两种措施,使水溶性胶状硅酸尽可能全部脱水析出。蒸干脱水是将溶液控制在 $100^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 温度下进行的。由于 HCl 的蒸发,硅酸中所含的水分大部分被带走,硅酸水溶胶即成为水凝胶析出。由于溶液中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等离子在温度超过 110°C 时易水解生成难溶性的碱式盐,而混在硅酸凝胶中,这样将使 SiO_2 的结果偏高,而 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等的结果偏低,故加热蒸干宜采用水浴以严格控制温度。

加入固体 NH_4Cl 后由于 NH_4Cl 易离解生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 HCl ,在加热的情况下,它们易挥发逸去,从而消耗了水,因此能促进硅酸水溶胶的脱水作用,反应式如下:



含水硅酸的组成不固定,故沉淀经过滤、洗涤、烘干后,还需经 $950^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 灼烧固定成分 SiO_2 ,然后称量,根据沉淀的质量计算 SiO_2 的质量分数。

灼烧时,硅酸凝胶不仅失去吸附水,并进一步失去结合水,脱水过程的变化如下:



灼烧所得的 SiO_2 沉淀是雪白而又疏松的粉末。如所得沉淀呈灰色、黄色或红棕色,说明沉淀不纯。

水泥中的铁、铝、钙、镁等组分以 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子形式存在于过滤 SiO_2 沉淀后的滤液中,它们都与 EDTA 形成稳定的配离子。但这些配离子的稳定性有较显著的差别,因此只要控制适当的酸度,就可用 EDTA 分别滴定它们。

铁的测定:控制酸度为 $\text{pH} = 2 \sim 2.5$ 。试验表明,溶液酸度控制得不恰当对测定铁的结果影响很大。在 $\text{pH} = 1.5$ 时,结果偏低; $\text{pH} > 3$ 时, Fe^{3+} 开始形成红棕色氢氧化物,往往无滴定终点,共存的 Ti^{4+} 和 Al^{3+} 的影响也显著增加。

滴定时以磺基水杨酸为指示剂,它与 Fe^{3+} 形成的配合物的颜色与溶液酸度有关,在 $\text{pH} = 1.2 \sim 1.5$ 时,配合物呈红紫色。由于 Fe^{3+} - 磺基水杨酸配合物不及 Fe^{3+} - EDTA 配合物稳定,所以临近终点时加入的 EDTA 便会夺取 Fe^{3+} - 磺

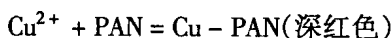
基水杨酸配合物中的 Fe^{3+} , 使磺基水杨酸游离出来, 因而溶液由红紫色变为微黄色, 即为终点。磺基水杨酸在水溶液中是无色的, 但由于 Fe^{3+} - EDTA 配合物是黄色的, 所以终点由红紫色变为黄色。

滴定时溶液的温度以 $60^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 为宜, 当温度高于 75°C , 并有 Al^{3+} 存在时, Al^{3+} 亦可能与 EDTA 络合, 使 Fe_2O_3 的测定结果偏高, 而 Al_2O_3 的结果偏低。当温度低于 50°C 时, 则反应速度缓慢, 不易得出准确的终点。

Al^{3+} 的测定: 以 PAN 为指示剂的铜盐回滴法是普遍采用的一种测定铝的方法。

因为 Al^{3+} 与 EDTA 络合作用进行得较慢, 所以一般先加入过量的 EDTA 溶液, 并加热煮沸, 使 Al^{3+} 与 EDTA 充分络合, 然后用 CuSO_4 标准溶液回滴过量的 EDTA。

Al-EDTA 配合物是无色的, PAN 指示剂在 pH 值为 4.3 的条件下是黄色的, 所以滴定开始前溶液呈黄色。 CuSO_4 标准溶液的加入, Cu^{2+} 不断与过量的 EDTA 络合, 由于 Cu-EDTA 是淡蓝色的, 因此溶液逐渐由黄色变为绿色。在过量的 EDTA 与 Cu^{2+} 完全络合后, 继续加入 CuSO_4 , 过量的 Cu^{2+} 即与 PAN 络合成深红色配合物, 由于蓝色的 Cu-EDTA 的存在, 所以终点呈紫色。滴定过程中的主要反应如下:



这里需要注意的是, 溶液中存在三种有色物质, 而它们的含量又在不断变化之中, 因此溶液的颜色特别是终点时的变化就较复杂, 决定于 Cu-EDTA, PAN 和 Cu-PAN 的相对含量和浓度。滴定终点是否敏锐的关键是蓝色的 Cu-EDTA 的浓度的大小, 终点时 Cu-EDTA 配合物的量等于加入的过量的 EDTA 的量。一般来说, 在 100mL 溶液中加入的 EDTA 标准溶液 (浓度在 0.015mol/L 附近的), 以过量 10mL 左右为宜。

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的测定: 将分离二氧化硅后的滤液用三乙醇胺掩蔽铝、铁, 用 NaOH 溶液调整 pH 值到 12, 加入钙指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定 CaO。另取分离二氧化硅后的溶液, 用三乙醇胺掩蔽铝、铁后, 用氨水调整 pH 值达到 10, 以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂, 以 EDTA 标准溶液滴定 CaO 和 MgO 含量, 用差减法求出 MgO 含量。

四、实验用品

1. 仪器