

四硼酸十八铝晶须制备实验中的原料和产品分析

孙玉芬 黄继芬 宋粤华 高世扬

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 本文报道了在四硼酸十八铝晶须材料制备实验中, 原料明矾、脱水明矾和硼酸, 以及制成品四硼酸十八铝晶须的熔样处理和分析方法, 同时给出有关分析结果。

关键词 四硼酸铝 晶须材料 分析

四硼酸十八铝是近年来开发出来的一种无机晶须材料, 它具有特殊的物理、机械性能和极好的耐化学腐蚀性, 是一种新型无机增强材料, 具有比较广泛的用途。以硼酸和明矾高温下反应, 在硫酸钾熔盐中控制晶须定向生长制备晶须的过程中, 原料明矾、脱水明矾、硼酸和制成品的分析至关重要。至今, 四硼酸十八铝晶须化合物的分析方法未见详细报道。为配合四硼酸十八铝晶须材料的制备实验, 我们对该化合物的分析方法进行了初步研究。

1 原料分析

1.1 原料

明矾 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$: 浙江省温州市平阳矾矿化工厂生产的工业优级品。人工手选较好的(粒径 30—40mm)透明晶体, 用玻璃研钵磨细混匀, 备用。

脱水明矾 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4]$: 每次取用 1.00 公斤工业优级明矾放在 $300 \times 210 \times 35\text{mm}$ 搪瓷盘中, 在马弗炉中 350°C 焙烧 4 小时。冷至室温, 取出, 在陶瓷球磨机内磨细。通过 120 目和 100 目筛, 得到粒径分别 ≤ 120 目, $100-120$ 目和 >100 目的不同试样。

硼酸 (H_3BO_3) : 西安浐河化工厂生产工业一级品

1.2 分析步骤

利用明矾与硼酸高温反应, 在硫酸钾熔盐中控制晶体单向生长制备四硼酸十八铝的过程中, 还副产硫酸钾。因此, 原料和制成品的分析, 主要是进行 Al^{3+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 和 B 的分析。

铝的分析: 准确称取 0.8000 克明矾试样, 溶于 50 毫升水中, 加入 20.00 毫升 0.05000 (mol/L) Na—EDTA 标准溶液。在电炉上加热至近沸, 不时摇动(切勿溅失), 冷到室温, 用 30% 的六次甲基四胺将溶液 PH 值调至 5—6 再多加 2 毫升。加入 3 滴 0.2% 二甲酚橙指示剂, 用已知浓度的硝酸铝溶液进行反滴定, 溶液由黄色变为红色为止⁽¹⁾。结果用下式进行计算

$$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\% = \frac{[20.00 \times M_{\text{EDTA}} - V M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}] \times 0.4744}{W_{\text{t样}}} \times 100$$

式中: M_{EDTA} —Na—EDTA 溶液的浓度

V—滴定用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的毫升数

$M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$ — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的浓度

W_t —试样重量(克)

0.4744—每一毫克分子 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的克数

钾的分析:准确称取一定量(含 2—20 毫克 K^+)试样溶于 100 毫升烧杯中,用 0.05mol/L HCl 或 0.05mol/L NaOH 溶液将试液调至呈酸性。加入 1 毫升 1% HAC 溶液,用水稀释到 50 毫升。在不断搅拌下滴加 1% $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 溶液(每毫克 K^+ 约需 1.32 毫升),在 2—3 分钟内加完。沉淀放置 10 分钟后,用已恒重的 NO. 4 玻璃砂芯坩埚过滤,以 $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 饱和溶液进行沉淀的定量转移和洗涤。最后,将沉淀在 105—110℃ 烘至恒重。该法可用于脱水明矾和硫酸钾的分析。

结果计算:

$$\text{K}^+ \% = \frac{W_p \times 0.1091}{W_t} \times 100$$

式中, W_p 为沉淀重量(克), W_t 为试样重(克), 0.1091 为换算因子。

硫酸根的分析:定量称取试样在 400 毫升烧杯中溶解,用水稀释到 200 毫升。加 1mol/L HCl 溶液 1 毫升,热至近沸,在不断搅拌下滴加 10 毫升 5% BaCl_2 溶液,一直到硫酸钡沉淀完全。在沸水浴上继续加热 2 小时,不时进行搅拌,冷至室温后,用事先恒重过的 NO. 4 玻璃砂芯坩埚进行抽滤,用热水进行沉淀的定量转移和洗涤,直到洗水中无 Cl^- 为止。沉淀与坩埚一并在 130℃ 烘至恒重^[2]。该法可用于明矾、脱水明矾和硫酸钾的分析。

结果计算:

$$\text{SO}_4^{2-} \% = \frac{W_{\text{BaSO}_4} \times 0.4116}{W_t} \times 100$$

式中: BaSO_4 为沉淀重(克), W_t 为试样重(克), 0.4116 为换算因子。

硼的分析:取一定量的试样溶液放入 250 毫升锥形瓶(带磨口塞)内,加入 1 滴甲基红指示剂,用 0.05mol/L HCl 将试液 PH 调至微酸性。在水浴上加热后,速冷至室温。用 0.05mol/L NaOH 溶液小心地调整好起始滴定液的 PH 值,加入 2 滴酚酞指示剂,用已知滴定度的 NaOH 溶液进行滴定。加入 2 克甘露醇,摇动使全部溶解后,继续用 NaOH 溶液滴定到试液呈黄里透红(滴定用 NaOH 量中应扣除甘露醇的空白值)。

结果计算:

$$\text{H}_3\text{BO}_3 \% = \frac{(V_1 - V_2) \times T}{W_t} \times 100$$

式中: V_1 为滴定消耗 NaOH 溶液毫升数, V_2 为甘露醇的空白值, T 为每毫升 NaOH 溶液的滴定度。

水不溶物测定:称取一定量试样于 250 毫升烧杯内,用热水将可溶盐溶解。然后,用已恒重的 NO. 4 玻璃砂芯坩埚抽滤,用水洗至无 Cl^- ,在 105℃ 烘至恒重。用下式进行计算。

$$\text{水不溶物} \% = \frac{W_2 - W_1}{W_t} \times 100$$

式中 W_2 为不溶物坩埚重(克), W_1 为坩埚重(克), W_t 为试样重。

1.3 分析结果

原料明矾的分析结果:表 1 中列出浙江省温州市平阳矾矿化工厂生产的工业优级品(同一批进货)的三种取样分析结果。NO. 1 样是正常代表样;NO. 2 和 NO. 3 是人工手选大块透明晶体样,用 50 转/分的球磨机粉细混匀后取样。

表 1 温州市平阳矾矿生产明矾分析结果

样品号	$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (%)	水不溶物
1	97.19	
2	99.99	0.05
3	99.26	0.64

表 2 不同粒度脱水明矾的分析结果

样 品		分 析 结 果					
编号 NO	粒度 (目)	以 钾 计		以硫酸根计		水 H_2O (%)	水不溶物 (%)
		K^+ (%)	$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ (%)	SO_4^{4-} (%)	$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ (%)		
1	≤ 120	14.99	99.06	74.73	100.57	0.12	0.19
	≤ 100	14.91	98.53	73.66	99.13		0.15
	> 100	14.39	95.09	71.60	96.35		1.27
2	≤ 120	15.03	99.32	74.39	100.11	0.13	0.15
	≤ 100	14.80	97.80	73.23	98.55		0.14
	> 100	14.66	96.88	73.20	98.50		0.73
3	≤ 120	15.08	99.65	74.40	100.12	0.29	0.046
	≤ 100	14.72	97.27	73.19	98.49		0.19
	> 100	14.63	96.68	72.72	97.86		0.40
4	≤ 120	15.03	99.32	74.41	100.14	0.23	0.26
	≤ 100	14.81	97.81	72.87	98.06		0.10
	> 100	14.74	97.37	71.07	97.85		0.48
5	≤ 120	15.04	99.33	74.51	100.27	0.17	0.33
	≤ 100	14.72	97.27	73.23	98.55		0.33
	> 100	14.59	96.44	72.99	98.22		0.41

结果表明,工业优品明矾中只含有 97.19% $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。经人工手选后可以明显地提高明矾的品位,降低原料明矾中的水不溶物含量。

脱水明矾的分析结果:表 2 中列出明矾经脱水、球磨粉细,通过 120 目和 100 目筛分后,得到三种不同粒度样品的分析结果。可见,以硫酸根分析结果计算成硫酸铝钾无水盐的含量偏高,应以钾的分析结果计算无水硫酸铝钾含量为宜。同一样品经磨细过筛后,粒度越细,硫酸铝钾的纯度越高。也就是说水不溶物富集在粗粒中。

从表 3 中所列结果可以看出,本实验用工业硼酸产品的含量只有 97.60% H_3BO_3 ,而化学纯试剂却在 99.8% H_3BO_3 。

表 3 硼酸的分析结果

样 品	分 析 结 果
	H ₃ BO ₃ (%)
化学纯试剂(1)	99.83
化学纯试剂(2)	99.82
工业一级品	97.60

2 四硼酸铝晶须的分析

2.1 熔样

四硼酸十八铝(9Al₂O₃ · 2B₂O₃)制成品既不溶于水,也不溶于酸和碱。我们用焦硫酸钠与焦硫酸钾(按重量比 1 : 1)混合物作助熔剂。准确称取一定量的硼酸铝晶须,使用 15 倍(样品)重的熔剂量,其中 5/6 用于与试样混合后放在瓷坩埚的下部,1/6 用以覆盖在试样上部。在高温电炉中 650℃ 恒温 2 小时,取出冷至室温。用 1mol/LHCl 溶液浸泡,在水溶液上加热使浸取完全后,定量转入 250.00 毫升容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀备用。

2.2 Al₂O₃ 的分析

用移液管量取 10.00 毫升熔样试液放入具磨口塞的 250 毫升锥形瓶内,按原料明矾中铝的分析方法进行,结果计算并表示为 Al₂O₃ 重量百分含量。

2.3 B₂O₃ 的分析^[2]

用移液管量取待测溶液 25.00 毫升放入 250 毫升锥形瓶中,加入 2 滴甲基红指示剂,用 0.05mol/LHCl 或 NaOH 将试液调至呈红色。加入足够量的糊状 BaCO₃,直到明显地可以看出溶液中存在多余的 BaCO₃。在水浴上加热至近沸,乘热过滤,用热水洗 4—5 次(控制用水量),并定量收集滤液和洗液。用盐酸和氢氧化钠将溶液 PH 调到 6 左右(溶液呈橙红色),这时候溶液又出现沉淀。再次过滤,并用水进行沉淀洗涤,控制洗水用量,务必使溶液不超过 150 毫升。然后按原料 H₃BO₃ 中的硼酸分析方法进行,结果计算并表示为 B₂O₃ 重量百分含量。

2.4 四硼酸铝晶须分析结果

对制备实验所得四硼酸十八铝晶须,经过处理和分级分离后的两批样品分析结果列于表 4。由 9Al₂O₃ · 2B₂O₃ 晶须化合物中 Al₂O₃ 的理论含量为 86.82%、B₂O₃ 为 13.18%,可见用本法测得的(一级品)晶须制成品中 Al₂O₃ 的分析误差在 0.1~1.0%,而 B₂O₃ 的分析误差高达 4%。硼的分析结果偏低是由于分析过程中需采用沉淀法分离除去铝,手续繁杂,过程冗长所引起。从表 4 中所列结果还可以看到,通过分级分离得到的一级品四硼酸铝晶须中的 Al₂O₃ 和 B₂O₃ 分析结果更接近于化学计算组成。而三级品中的 Al₂O₃ 与 B₂O₃ 的摩尔比值偏高,也就是说,在这样的样品中可能存在有 Al₂O₃ 的物相,这与其它物理分析结果相符合。

表 4 四硼酸铝晶须分析结果

样 品 制 备		分 析 结 果		
批 号	分 级 号	Al ₂ O ₃ (%)	B ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ /2B ₂ O ₃
1	S ₁ -1-1<40 目	86.45	12.75	4.63
	S ₁ -2-1<40 目	86.27	12.87	4.58
	F ₄ <40 目	86.01	12.57	4.70
	F ₄ 底 <40 目	86.12	11.58	5.08
	F ₄	85.27	11.91	4.88
	F ₅ <40 目	86.14	12.43	4.73
	S ₂₄ <40 目	86.29	12.63	4.67
2	Y-1 <40 目	86.70	12.71	
	Y-2 <40 目	86.67	12.69	
	Y-3 <40 目	86.33	12.37	

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国国家标准,GB1275-77 明矾的分析方法。
- [2] 中国科学院青海盐湖研究所,盐和卤水的分析方法,科学出版社第二版,39-40,55-56(1988)

Analysis of the Raw Materials and the Product During Preparation of Al—borate Whisker

Sun Yufeng Huang Jifeng Song Yuehua Gao Shiyang
(*Qinghai Institute of Salt lakes, Academia Sinica, Xining, 810008*)

Abstract

In this paper, alum $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, dehydratized alum $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ and boric acid used as the raw material to prepare Al—borate whisker and the product $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ whisker have been analyzed. Some analytic results have been given and discussed.

Keywords Al—borate whisker analysis.