



IV B 族(Ti)和 IV A 族(Sn、Si、C)元素性质的比较

一、实验目的

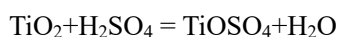
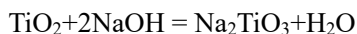
1. 学习 TiO_2 、 SnO_2 、 SiO_2 、 CO_2 的酸碱性。
2. 掌握钛酸盐、硅酸盐和碳酸盐的性质和水解规律。
3. 掌握钛酸酯、硅酸酯和碳酸酯的水解规律。
4. 了解低价钛(III)和低价锡(II)的还原性。
5. 了解主、副族元素的共性和个性。

二、实验原理

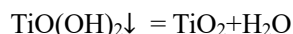
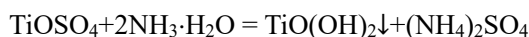
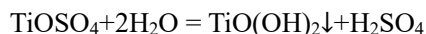
在元素周期表中，除了惰性气体归为零族外，其他元素分别归为主族元素和副族元素。虽然主族元素位于周期表中副族元素的两侧，但它们之间的一些性质还是有规律可循的。本实验将第四副族的钛和第四主族的碳、硅、锡元素的性质进行相互比较，以了解主、副族元素的共性和个性。

(一) TiO_2 、 SnO_2 、 SiO_2 和 CO_2 的酸碱性

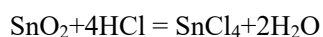
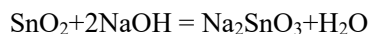
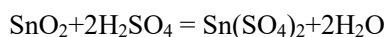
1. TiO_2 是钛的一种重要化合物，呈白色粉末，不溶于水。它是一种两性化合物，但酸性碱性都很弱。在加热条件下能溶于浓碱或浓 H_2SO_4 。



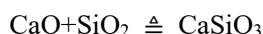
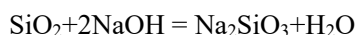
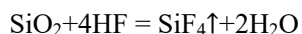
TiO^{2+} 称为钛酰离子，易发生水解，若加碱于新制备的钛酰离子的溶液中，即得到氢氧化氧钛（或称偏钛酸 H_2TiO_3 ），可作为原料制备纳米二氧化钛颗粒。



2. SnO_2 亦称“氧化锡”、“锡酐”等，为两性偏酸性氧化物。二氧化锡对空气和热都很稳定，不溶于水，也难溶于稀酸或稀碱溶液，但能溶于热浓硫酸以及强碱中，与浓 HCl 共热能慢慢变为氯化物而溶解。

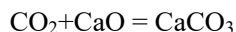
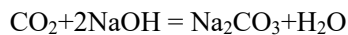
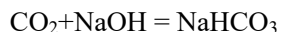


3. SiO_2 属于酸性氧化物，不与水和一般的酸反应，只能与氢氟酸反应，与氢氧化钠溶液和碱性氧化物反应能生成硅酸盐：





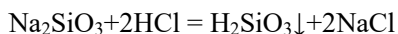
4. CO_2 能与水反应生成碳酸，与酸不反应，可与碱或碱性氧化物反应，生成碳酸氢盐或碳酸盐：



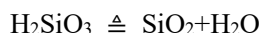
(二) 钛酸盐、硅酸盐、碳酸盐性质的比较

1. 钛酸盐是指钛的含氧酸盐。天然存在的钛酸盐有 CaTiO_3 (钙钛矿) 和 FeTiO_3 (钛铁矿)。一般钛酸盐都具有混合金属氧化物的结构。无水钛酸盐可以通过金属碳酸盐或氢氧化物与二氧化钛共熔来制取。钛酸盐有着十分卓越的物理、化学和光学性能，在当代材料科学领域中占有重要的地位。

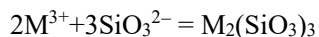
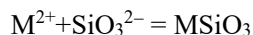
2. 可溶性的硅酸盐能与较强的酸反应可制得硅酸，为白色固体，难溶于水， Na_2SiO_3 与盐酸反应的化学方程式为：



浓度低时，可形成硅酸溶胶，浓度高时，形成硅酸凝胶。硅酸不稳定，受热易分解，反应方程式为：



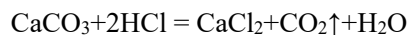
金属离子与硅酸根离子的反应式如下：



除碱金属硅酸盐外，绝大多数的硅酸盐都难溶于水，且很多都呈现出美丽的颜色。例如， $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$ (棕红色)、 CaSiO_3 (白色)、 CuSiO_3 (蓝色)、 CoSiO_3 (绿色)、 MnSiO_3 (肉色) 等金属盐与硅酸盐形成的颜色与原盐颜色相似。

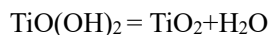
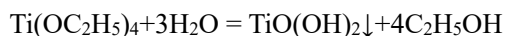
3. 可溶性碳酸盐和碳酸氢盐溶于水时均能发生水解反应，溶液呈碱性，如： Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 等。

碳酸盐的共同化学性质是能与常见的酸反应，生成的碳酸(H_2CO_3)很不稳定，可分解生成 CO_2 和水，这是实验室里制取二氧化碳的基本原理，可作为检验一种物质中是否含 CO_3^{2-} 的方法。



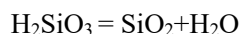
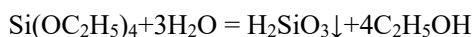
(三) 钛酸酯、硅酸酯和碳酸酯的水解

1. 钛酸四乙酯在水中能迅速水解，生成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 并逐步脱水，在一定条件下最终可生成 TiO_2 。





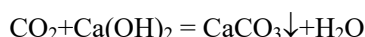
2. 硅酸四乙酯遇水发生水解, 生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 并逐步脱水, 在一定条件下最终可生成 SiO_2 , 酸和碱均能催化其水解反应。



3. 碳酸二乙酯和水能发生水解反应, 生成二氧化碳和乙醇, 但水解反应速度缓慢, 在碱性条件下水解速度将加快。

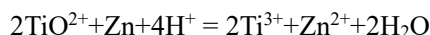


当溶液中存在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 时, 释放的 CO_2 将与其生成 CaCO_3 白色沉淀:

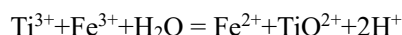


(四) Ti(III)和 Sn(II)的还原性

1. 钛酰离子具有一定的氧化性。在酸性条件下可与 Zn 、 Al 等还原性物质作用, 生成低价钛(III)离子。

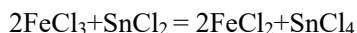


Ti^{3+} 具有还原性, 与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等发生氧化还原反应。



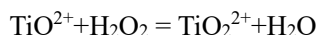
此反应可用于测定溶液中钛的含量。

2. 低价态的锡(II)是一个较强的还原剂, 在酸性介质中 SnCl_2 能与 FeCl_3 发生作用。

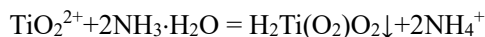


(五) 钛、碳元素的其他性质

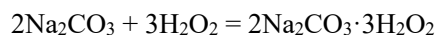
1. 在中等酸度的钛(IV)盐溶液中, 加入 H_2O_2 溶液, 可生成较稳定的棕红色的过氧钛酸根离子 TiO_2^{2+} :



基于此, 可进行 Ti(IV)的定性检测或比色分析, 当此溶液足够浓时, 可用氨水溶液将棕红色的过氧钛酸离子沉淀下来, 得到白色的过氧钛酸 $\text{H}_2\text{Ti}(\text{O}_2)\text{O}_2$ 沉淀:



2. 过氧碳酸钠是碳酸钠和过氧化氢的加成化合物, 遇热或空气潮湿或杂质存在的情况下, 易分解失去氧。主要用作漂白剂和氧化剂, 以及化工、造纸、纺织、染整、食品、医药、卫生等部门的去污剂、清洗剂、杀菌剂。由于过氧碳酸钠在高温下容易分解, 所以须在低温下进行反应。往饱和 Na_2CO_3 溶液中, 加入 H_2O_2 和稳定剂 (MgCl_2 和 Na_2SiO_3) 后, 加入异丙醇, 可得过氧碳酸钠固体, 反应式为:



三、实验仪器和试剂



仪器及材料：离心机，塑料离心管，试管，烧杯，玻璃棒，表面皿，pH 试纸

试剂：碳酸钠 (Na_2CO_3 , A.R.)，碳酸氢钠 (NaHCO_3 , A.R.)，硅酸钠 (Na_2SiO_3 , A.R.)，氯化铵 (NH_4Cl , A.R.)，三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, A.R.)，氯化铜 (CuCl_2 , A.R.)，氢氧化钙 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, A.R.)，过氧化氢 (H_2O_2 , A.R.)，硫酸氧钛 ($\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, A.R.)，硫酸 (H_2SO_4 , A.R.)，氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, A.R.)，硅酸四乙酯 ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, A.R.)，乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, A.R.)，氯化亚锡 (SnCl_2 , A.R.)，碳酸二乙酯 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_3$, C.P.)，锌粒 (Zn , A.R.)，钛酸四乙酯 ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, C.P.)

溶液：0.5 mol/L 硫酸氧钛溶液，6%过氧化氢溶液，6 mol/L 氨水溶液，0.2 mol/L 碳酸钠溶液，0.2 mol/L 碳酸氢钠溶液，0.1 mol/L 氯化铜溶液，0.1 mol/L 氯化铁溶液，20%硅酸钠水溶液，饱和氯化铵溶液，6 mol/L 盐酸溶液，0.1 mol/L 氯化亚锡溶液，饱和氢氧化钙溶液

四、实验步骤

(以下所有的实验现象均需解释原因，如果发生了化学反应必须写出相应的反应方程式)

(一) 硅酸盐、碳酸盐性质比较

1. (1) 用 pH 试纸测定 20%硅酸钠水溶液的酸碱性。在装有 1 滴管此溶液的试管中加入 2 滴管的饱和氯化铵溶液，观察沉淀的生成并用湿润的 pH 试纸检验可能逸出的气体。

(2) 在装有 1 滴管 20%硅酸钠水溶液的试管中，滴加数滴 6 mol/L 盐酸溶液，观察现象并记录。

2. (1) 用 pH 试纸分别测定 0.2 mol/L 碳酸钠和 0.2 mol/L 碳酸氢钠的 pH。

(2) 向两支分别装有 8 滴 0.1 mol/L CuCl_2 溶液和 0.1 mol/L FeCl_3 溶液的离心管中，各滴加 15 滴的 0.2 mol/L 碳酸钠溶液，盖上离心管盖子，振荡使之充分反应，观察沉淀的产生及气体的产生情况 (若有)。将离心管对称地放入离心机，离心分离，并用去离子水洗涤沉淀 3~4 遍，直到用 pH 试纸检测上清液的 pH 达到中性为止。向洗涤后的沉淀中滴加 6 mol/L 盐酸溶液，再观察气体产生的情况，并解释。根据实验，总结碳酸盐与金属盐类的反应规律。

(二) 钛酸酯、硅酸酯和碳酸酯的水解

1. 中性条件下的水解

向三支离心管中分别加入 3 滴钛酸四乙酯、硅酸四乙酯和碳酸二乙酯，各滴入 3 滴去离子水和 3 滴乙醇，振摇试管片刻，观察现象；将盛有硅酸四乙酯和碳酸二乙酯的离心试管置于水浴中加热 (45°C , 10 min)，冷却后再向装有碳酸二乙酯的离心管中加入 5 滴氢氧化钙溶液，振摇试管片刻，离心后观察有无沉淀生成。

2. 碱性条件下的水解

向两支离心管中分别加入 3 滴硅酸四乙酯和碳酸二乙酯，各滴入 3 滴 6 mol/L 氨水和 3 滴乙醇，水浴加热 (45°C , 10 min)，冷却后再向装有碳酸二乙酯的离心管中加入 5 滴氢氧化钙溶液，振摇试管片刻，离心后观察有无沉淀生成。



3. 酸性条件下的水解

向一支离心管中加入 3 滴硅酸四乙酯、3 滴 6 mol/L 盐酸及 3 滴乙醇，水浴加热 (45 °C, 10 min)，振摇片刻，离心后观察有无沉淀生成。

(三) Ti(III)化合物的生成及 Ti(III)、Sn(II)的还原性

1. Ti(III)化合物的生成和还原性

(1) 将一小粒锌投入装有 20 滴 TiOSO_4 溶液的试管中，放置。观察溶液颜色变化及气体产生情况。

(2) 将上面所得溶液分为两份，分别滴加 10 滴 0.1 mol/L FeCl_3 和 0.1 mol/L CuCl_2 溶液，观察现象。由上述现象说明 Ti(III)的还原性。

2. Sn(II)的还原性

在装有 10 滴 0.1 mol/L SnCl_2 溶液的试管中，滴加 10 滴 0.1 mol/L FeCl_3 ，观察现象。由上述现象说明 Sn(II)的还原性。

(四) Ti(IV)的鉴定及过氧钛酸的生成

1. Ti(IV)的鉴定

在装有 2 滴 TiOSO_4 溶液的试管中，滴加 1 滴 6% H_2O_2 溶液，观察溶液的颜色变化。

2. 过氧钛酸的生成

振荡上述试管，滴加 1~2 滴 6 mol/L 氨水，直至出现沉淀，观察生成的沉淀颜色。

五、思考题

1. 比较钛酸酯、硅酸酯和碳酸酯的水解规律。
2. 根据氯化亚锡的性质，请简述配制氯化亚锡的过程、解释原因并写出相应的方程式。

六、注意事项

1. 在过氧钛酸生成的实验中，硫酸氧钛溶液浓度需足够高，否则过氧钛酸难以沉淀下来。
2. 离心时，对称放置的两支离心管质量需尽量一致。

参考资料

- [1] 崔爱莉，基础无机化学实验，高等教育出版社，2007
- [2] 张其颖，王麟生，陈波，元素化学实验，华东师范大学出版社，2006
- [3] 南京大学大学化学实验教学组，大学化学实验，高等教育出版社，2005
- [4] 冯秀丽，王公应，邱发礼，钛酸盐功能材料的研究与应用，化学进展，2005 年 11 月，17 卷 6 期，1019-1027.