



实 验

KMnO_4 法测定

鸡蛋壳中钙的含量



一、实验目的

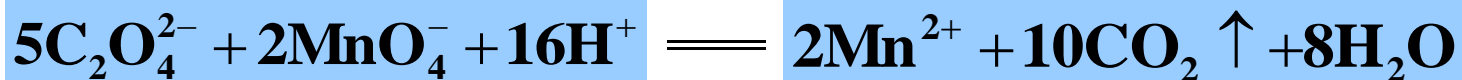
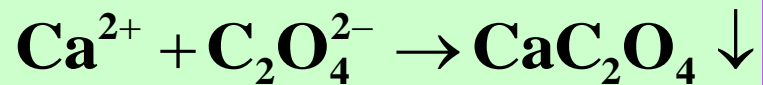
- 1、学习沉淀分离的基本操作（沉淀、过滤及洗涤等）；
- 2、掌握高锰酸钾法测定钙含量的原理和方法；

二、实验原理

测定钙的方法很多，快速的方法是络合滴定法，较精确的方法是高锰酸钾法。本实验采用高锰酸钾法：先将 Ca^{2+} 离子沉淀为 CaC_2O_4 ，将沉淀滤出并洗涤后，溶于稀 H_2SO_4 溶液，再用 KMnO_4 标准溶液滴定与 Ca^{2+} 离子相当的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子。微量的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 离子可用柠檬酸掩蔽。



主要反应如下:



计算公式如下:

$$\text{Ca}(\%) = \frac{5C_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} \times \text{Ar}_{(\text{Ca})}}{2W_s \times 1000} \times 100\%$$

$$\text{Ar}_{(\text{Ca})} = 40.08$$



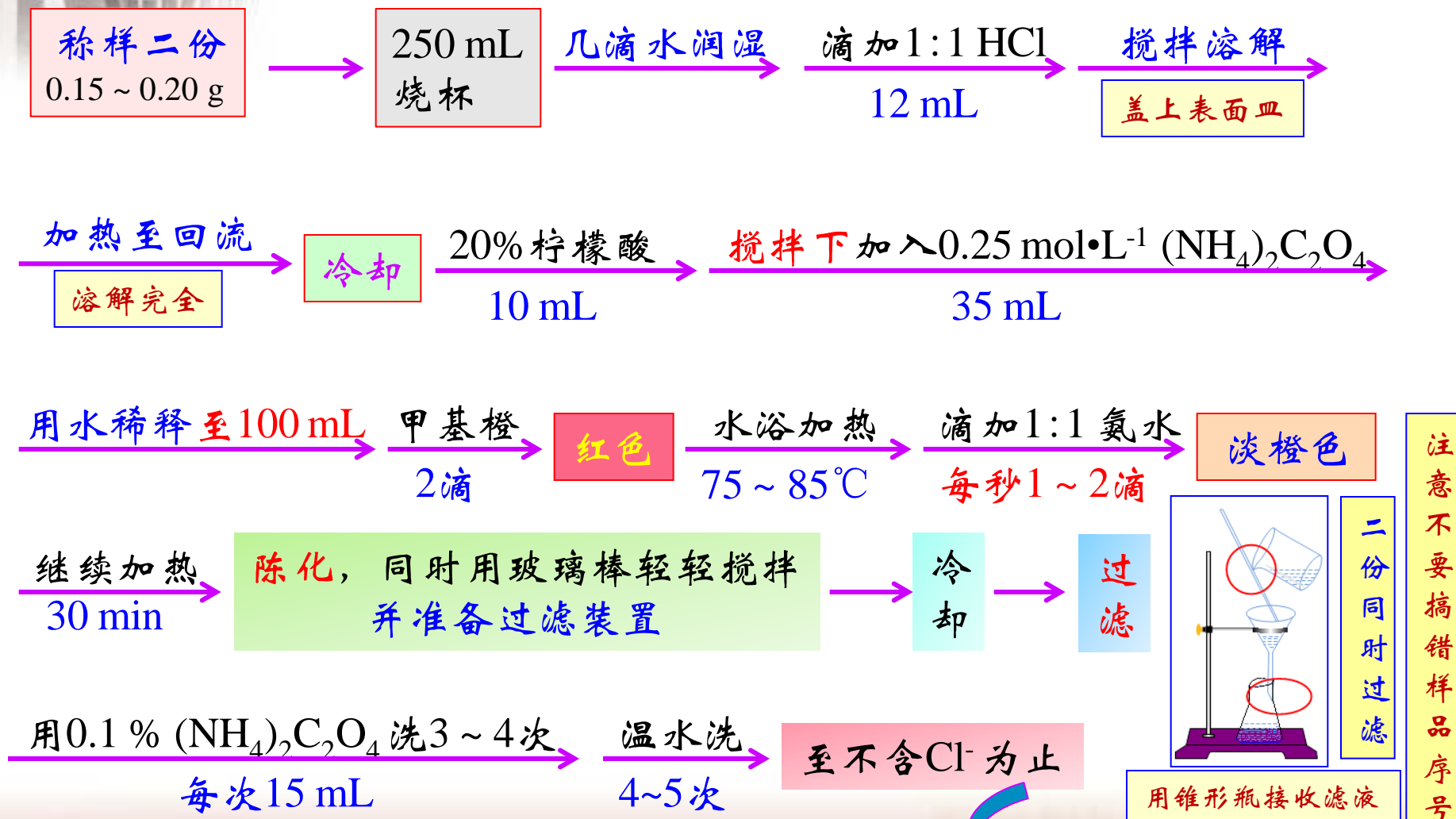
CaC_2O_4 是弱酸盐沉淀，其溶解度随溶液酸度增大而增加，在 $\text{pH} = 4$ 时， CaC_2O_4 的溶解损失可以忽略。

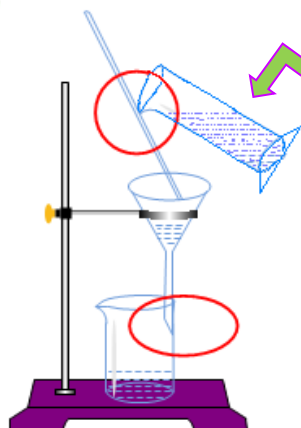
一般采用在酸性溶液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，再滴加氨水逐渐中和溶液中 H^+ 离子，使 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ 缓缓增大， CaC_2O_4 沉淀缓慢形成，最后控制溶液 pH 值在 $3.5 \sim 4.5$

这样，既可使 CaC_2O_4 沉淀完全，又不致生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $(\text{CaOH})_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀，能获得组成一定、颗粒粗大而纯净的 CaC_2O_4 沉淀。



三、实验步骤





移去锥形瓶，
换上原先的
烧杯

用10% H_2SO_4 把沉淀冲下

共50mL，分数次

加一半后，用玻棒将
滤纸捅破，用剩下的
酸将沉淀冲下，几分
钟后，移出烧杯

将溶液稀释到100 mL

水浴加热
75 ~ 85°C

KMnO_4 标准溶液滴定

粉红色

把滤纸挑出浸入溶液
用玻璃棒搅拌

粉色褪去

继续 KMnO_4 滴定

粉红色30s内
不褪为终点

再用小滤纸擦拭
玻棒后放入烧杯

平行二份



四、注意事项

1. 沉淀剂 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在酸性溶液中加入，然后再调pH，但盐酸不能过量太多，否则用氨水调pH时，用量较大。
2. 滴加氨水时不能太快，防止局部过浓而生成沉淀过细，过滤时有损失。
3. 调节pH在3.5~4.5，可使 CaC_2O_4 沉淀完全， MgC_2O_4 不沉淀，这一过程，可利用甲基橙指示剂的变色来控制。
4. 陈化的目的是使沉淀稳定且转化为大晶体。可以通过保温或放置过夜达到目的，但对Mg含量高的试样，不宜久放，以免后沉淀。



5. 洗涤时，先用沉淀剂的稀溶液洗涤，利用同离子效应，降低沉淀的溶解度，以减少溶解损失，并洗去大量杂质。
6. 用水洗的目的是洗去 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子，洗至洗液中无 Cl^- 离子，即表示沉淀中杂质已洗净。可用滴加 AgNO_3 检查 Cl^- 离子。
7. 注意洗涤次数和洗涤液体积不可太多。
8. 由于过滤、洗涤时间较长，注意合理安排时间。
9. 玻璃棒在使用过程中不能随意取出或调换，以防沉淀损失。



五、思考题

1. 沉淀 CaC_2O_4 时，为什么要先在酸性溶液中加入沉淀剂 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，然后在 $75\sim 85^\circ\text{C}$ 时滴加氨水至甲基橙变橙黄色而使 CaC_2O_4 沉淀？中和时为什么选用甲基橙指示剂来指示酸度？
2. 如果将带有 CaC_2O_4 沉淀的滤纸一起用硫酸处理，再用 KMnO_4 溶液滴定，会产生什么影响？
3. CaC_2O_4 沉淀生成后为什么要陈化？
4. KMnO_4 法与络合滴定法测定钙的优缺点各是什么？