

# 第1章 化学实验基础知识和基本操作技术

## 1 化学实验基础知识

### 1.1 实验室规则

1. 认真预习，明确实验目的和要求。实验前必须认真预习实验讲义，掌握实验的原理、方法和步骤；了解相关仪器的性能及操作方法；了解实验操作规程和安全注意事项。综合和设计性实验项目，需在实验教师指导下拟定正确实验方案。

2. 严格遵守操作规程，科学进行实验。实验过程中要正确操作，仔细观察，积极思考，及时且真实地记录实验现象和数据，确保实验结果真实可靠。

3. 药品试剂应整齐摆放在一定的位置上，公用仪器和试剂用完后应立即放回原处，发现试剂或仪器有问题时应及时向指导教师报告，以便及时处理，保证实验顺利进行。使用大型或精密仪器时应记录使用情况，并由指导教师签字。

4. 实验时应按照教师的指导，在规定的课时内认真完成规定的实验内容，如打算做规定内容以外的实验，须事先报告指导教师。

5. 遵守纪律，上课不迟到，保持实验室安静，禁止在实验室内聊天、打闹、吃东西、听音乐等。

6. 严格遵守实验室安全守则及易燃、易爆、具有腐蚀性及有毒药品的管理和使用规则。爱护公共财产，节约水、电和试剂。

7. 实验时要保持实验台面和地面清洁整齐。火柴梗、废纸、碎玻璃片及实验废液等应放在指定的地方或容器内，不准随处乱扔。

8. 实验结束后，根据原始记录，认真处理数据，对实验中的问题认真分析，写出实验报告，按时交给指导教师审阅。

9. 离开实验室前，将药品摆放整齐，仪器洗刷干净放回原位。值日生负责实验室清洁和安全，关好水、电及门窗。

### 1.2 实验室安全知识

进行化学实验，经常要使用水、电、煤气、各种仪器和易燃、易爆、腐蚀性以及有毒的药品等，实验室安全极为重要。如不遵守安全规则而发生事故，不仅会导致实验失败，而且还会伤害人体健康，并给国家财产造成损失。所以，进入实验室前，学生必须了解实验室安全知识。

1. 实验开始前应检查仪器是否完整无损，装置是否正确稳妥。了解实验室安全用具（如灭火器、喷淋室、洗眼器、急救箱、电闸等）放置的位置，熟悉使用各种安全用具的方法。

2. 实验进行时，不得离开岗位，要经常注意反应情况是否正常，装置有无漏气，破裂等现象。

3. 做危险性较大的实验时，要根据情况采取必要的安全措施，如戴防护眼镜、面罩、橡皮手套等。

4. 使用易燃、易爆物品时要远离火源。不要用湿手、湿物接触电源。水、电、燃气用完立即关闭。点燃的火柴用后立即熄灭，不得乱扔。

5. 取用有毒药品如重铬酸钾、汞盐、砷化物、氰化物应特别小心。剩余的有毒废弃物不得倾入水槽，应倒入指定接受容器内，最后集中处理。剩余的有毒药品应交还教师。

6. 倾注试剂或加热液体时，不要俯视容器，以防溅出致伤。尤其是腐蚀性很强的浓酸、浓碱、强氧化剂等试剂，使用时切勿溅在衣服和皮肤上。稀释这些药品时（尤其是浓硫酸），应将它们慢慢倒入水中，而不能反向进行，以避免迸溅。加热试管时，切记不要使试管口对着自己或他人。

7. 绝不准许随意混合各种药品，以免发生意外事故。

8. 实验室内严禁饮食、吸烟或把餐具带入。实验完毕后必须洗净双手方可离开实验室。

9. 实验室所有药品不得带出室外。

## 1.3 实验室事故的处理措施

### 1.3.1 火灾

实验室中使用的许多药品是易燃的，着火是实验室最易发生的事故之一。一旦发生火灾，应保持沉着镇静。一方面防止火势蔓延：立即熄灭所有火源，关闭室内总电源，搬开易燃物品；另一方面立即灭火。无论使用哪种灭火器材，都应从火的四周开始向中心扑灭，把灭火器的喷出口对准火焰的底部。

如果小器皿内着火（如烧杯或烧瓶），可盖上石棉网或瓷片等，使之隔绝空气而灭火，绝不能用嘴吹。

如果油类着火，要用沙或灭火器灭火。

如果电器着火，应切断电源，然后才能用二氧化碳或四氯化碳灭火器灭火。不能用泡沫灭火器，以免触电。

如果衣服着火，切勿奔跑而应立即在地上打滚，用防火毯包住起火部位，使之隔绝空气而灭火。

总之，失火时，应根据起火的原因和火场周围的情况采取不同的方法扑灭火焰。

### 1.3.2 中毒

化学药品大多数具有不同程度的毒性，主要通过皮肤接触或呼吸道吸入引起中毒。一旦发生中毒现象可视情况不同采取各种急救措施。

溅入口中而未咽下的毒物应立即吐出来，用大量水冲洗口腔；如果已吐下，应根据毒物的性质采取不同的解毒方法。

腐蚀性中毒，强酸、强碱中毒都要先饮大量的水，对于强酸中毒可服用氢氧化铝膏。不论酸碱中毒都需服牛奶，但不要吃呕吐剂。

刺激性及神经性中毒，要先服牛奶或蛋白缓和，再服硫酸镁溶液催吐。

吸入有毒气体时，将中毒者搬到室外空气新鲜处，解开衣领纽扣。吸入少量氯气和溴气者，可用碳酸氢钠溶液漱口。

总之，实验室中若出现中毒症状时，应立即采取急救措施，严重者应及时送往医院。

### 1.3.3 玻璃割伤

玻璃割伤也是常见事故，一旦被玻璃割伤，首先仔细检查伤口处有无玻璃碎片，若有先取出。如果伤口不大，可先用双氧水洗净伤口，涂上红汞，用纱布包扎好；若伤口较大，流血不止时，可在伤口上10cm处用带子扎紧，减缓流血，并立即送往医院就诊。

### 1.3.4 灼伤、烫伤

酸灼伤：皮肤被酸灼伤应立即用大量水冲洗，再用饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液或稀氨水溶液清洗，最后再用水冲洗。

衣服溅上酸后应先用水冲洗，再用稀氨水洗，最后用水冲洗净；地上有酸应先撒石灰粉，然后用水冲刷。

碱灼伤：皮肤被碱灼伤应用大量水冲洗，再用饱和硼酸溶液或1%醋酸溶液清洗，涂上油膏，包扎伤口。眼睛受伤抹去眼外部的碱，用水冲洗，再用饱和硼酸溶液洗涤后，滴入蓖麻油。

衣服溅上碱液后先用水洗，然后用10%醋酸溶液洗涤，再用氨水中和多余的醋酸，最后用水洗净。

溴灼伤：皮肤被溴灼伤应立即用水冲洗，也可用酒精洗涤或用2%硫代硫酸钠溶液洗至伤口呈白色，然后涂甘油加以按摩。如果眼睛被溴蒸气刺激后受伤，暂时不能睁开时，可以对着盛有卤仿或乙醇的瓶内注视片刻加以缓和。

烫伤：皮肤接触高温（火焰、蒸气）会造成烫伤，轻伤者涂甘油、玉树油等，重伤者涂以烫伤油膏后速送医院治疗。

## 1.4 废物的处理与排放

化学实验中，常有废水、废物和废气（三废）的排放。三废中往往含有大量的有毒物质。为了保证实验人员的健康，防止环境污染，需处理后排放。

1. 汞蒸汽或其它废气 为减少汞的蒸发,可在汞液面上覆盖化学液体,如甘油、5%的硫化钠溶液或水等。不慎溅落的少量汞,可以撒上多硫化钙、硫磺或漂白粉,干后扫除。产生大量有毒气体如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCN}$  和  $\text{SO}_2$  等的实验应在通风橱内进行,同时应采用适当的吸收装置进行吸收。

2. 废渣处理 碎玻璃及锐角的废物不要丢入废纸篓中,应放入专用废物箱。实验室中少量有毒废渣应集中深埋于指定地点。有回收价值的废渣应回收利用。

3. 废液处理 不同的废液不能混装,应按不同性质分别倒入专门的废液缸,再集中处理,常采用燃烧法和深埋法。

含酸废液或含碱废液应用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  或  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中和至  $\text{pH}=6\sim 8$  后排放。

含汞、砷、锑和铋的废液可控制酸度在  $[\text{H}^+]=0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,使其生成硫化物沉淀而除去。


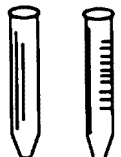
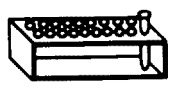


少量含氰化物废液可用  $\text{NaOH}$  调节溶液至  $\text{pH}>10$  时,加适量  $\text{KMnO}_4$  将  $\text{CN}^-$  氧化。较大的含氰化物废液可用次氯酸盐处理。



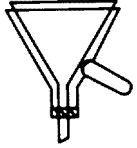
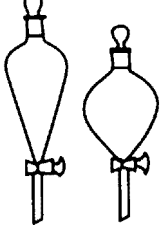
含铬废液一般可在调节溶液呈酸性后加入  $\text{FeSO}_4$ ,将  $\text{Cr}^{6+}$  还原为  $\text{Cr}^{3+}$ ,再加入  $\text{NaOH}$  调节溶液至  $\text{pH}=6\sim 8$ 。加热至  $80^\circ\text{C}$  左右,通入适量空气,使  $\text{Cr}^{3+}$  以  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  的形式与  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  一起沉淀除去。

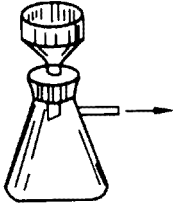
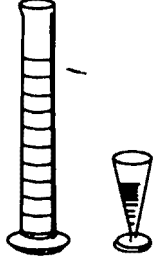

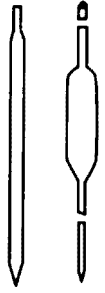
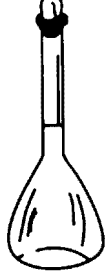

## 1.5 化学实验的常用器具


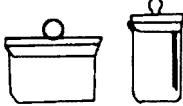
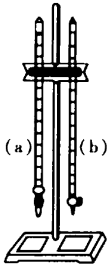
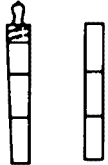
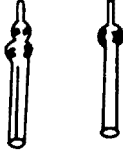
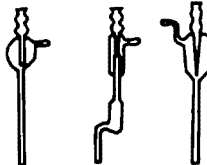
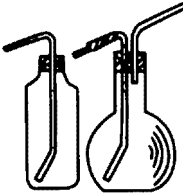
化学实验常用仪器见表 1-1



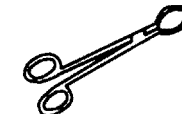
表 1-1 化学实验常用仪器


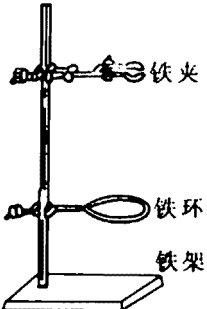
仪 器	规 格	用 途	注 意 事 项
 试管	以管口直径(mm)×管长(mm)表示,如 15×150, 18×180, 10×57	反应容器,便于操作和观察,试剂用量少	1、试管可以直接加热; 2、不能骤冷; 3、加热时试管内液体不超过试管体积的 1/3; 4、不需加热的反应液体一般不超过试管体积的 1/2
 离心试管	以容积(mL)表示,如 5, 10, 15。有的有刻度,有的无刻度	用于少量沉淀的辨认、分离	
 试管架	试管架有木质、塑料或铝质	用于盛放试管	
 试管夹	用木料和钢丝制成	加热试管时用来夹持试管	防止烧损或锈蚀
 毛刷	以大小和用途表示,如滴定管刷、试管刷等	洗刷玻璃仪器	防止刷顶的铁丝撞破玻璃仪器

 烧杯	以容积 (mL) 表示	用做反应药品量较大的盛装仪器	加热时放在石棉网上, 一般不直接加热
 圆底烧瓶	以容积 (mL) 表示	反应物较多又须较长加热时间时, 用做反应容器	加热时注意勿使温度变化过于剧烈。一般放在石棉网上或加热套内加热
 锥形瓶	以容积 (mL) 表示	反应容器, 振荡很方便, 适用滴定操作	加热时注意勿使温度变化过于剧烈。一般放在石棉网上加热
 碘量瓶	以容积 (mL) 表示, 如 50, 100, 250	碘量法或其他生成易挥发性物质的定量分析	加热时放在石棉网上, 一般不直接加热, 直接加热时外部要擦干, 不要有水珠, 以防炸裂
 长颈漏斗 短颈漏斗	分长颈、短颈, 以口径 (mm) 表示, 如 60, 40, 30 等	用于过滤	不能用火加热
 保温漏斗	以口径 (mm) 表示, 如 60, 40, 30 等。保温漏斗由普通玻璃漏斗和金属外套组成	用于热过滤	加水不超过其容积的 2/3
 (梨形、球形) 分液漏斗	以容积 (mL) 和漏斗的形状 (球形、梨形) 表示, 如 100mL 球形分液漏斗	萃取时用于分离不相溶的液体	活塞要用橡皮筋系于漏斗颈上, 避免滑出

 <p>布氏漏斗和吸滤瓶</p>	<p>布氏漏斗为瓷质，以容积（mL）或口径（mm）表示；吸滤瓶以容积（mL）大小表示</p>	<p>两者配套用于分离沉淀与溶液。利用水泵或真空泵降低吸滤瓶中压力以加快过滤速度</p>	<p>滤纸要略小于漏斗内颈才能贴紧，先开水泵，后过滤。过滤完毕，先将泵与吸滤瓶的连接处断开，再关泵</p>
 <p>量筒 量杯</p>	<p>以能度量的最大容积（mL）表示</p>	<p>用来度量一定体积的液体</p>	<p>不能加热</p>
 <p>滴管</p>	<p>材料：尖嘴玻璃管和橡皮乳头</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.滴加少量试剂；</li> <li>2.吸取沉淀的上层清液以分离沉淀</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.滴加试剂时要保持垂直，避免倾斜，切忌倒立；</li> <li>2.除吸取溶液外，管尖不可触及其他器物，以免沾污</li> </ol>
 <p>吸量管 移液管</p>	<p>以所度量的最大容积（mL）表示。吸量管：10, 5, 2, 1。移液管：50, 25, 20, 10, 5</p>	<p>用来准确吸取一定量的液体</p>	<p>不能加热</p>
 <p>容量瓶</p>	<p>以容积（mL）有示，如 1000, 500, 250, 100, 50, 25</p>	<p>用于准确配制一定浓度的标准溶液或被测溶液</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.不能受热；</li> <li>2.不能存储溶液；</li> <li>3.不能在其中溶解固体；</li> <li>4.塞子与瓶是配套的，不能互换；</li> <li>5.定容时溶液温度应与室温一致</li> </ol>
 <p>试剂瓶（广口瓶、细口瓶）</p>	<p>分广口瓶和细口瓶，材质分玻璃或塑料，又分无色和有色，以容积（mL）表示，如 1000, 500, 250, 125</p>	<p>广口瓶盛放固体试剂</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.盛碱性物质要用橡皮塞；</li> <li>2.受光易分解的物质用棕色瓶；</li> <li>3.取用试剂时瓶塞要倒放在台面上</li> </ol>

 滴瓶	以容积 (mL) 表示, 分无色和棕色	盛液体试剂用	1. 受光易分解的试剂用棕色瓶盛放; 3. 其他使用注意事项见滴管
 称量瓶 (扁形、高形)	以外颈 (mm) × 高 (mm) 表示。有“扁形”和“高形”之分	用于准确称量时盛装固体物质	1. 不能直接加热; 2. 瓶与盖是配套的, 不能互换
 滴定管	以量出容积 (mL) 表示: ①常量: 25, 50, 100; ②微量: 1, 2, 3, 4, 5, 10。分碱式管和酸式管, 颜色上有棕色和无色之分	用于溶液滴定操作。滴定管架用于夹持滴定管。滴定管架由滴定台与蝴蝶夹组成。	1. 碱式滴定管用于盛装碱液, 但不能长久存放; 2. 酸式滴定管用于盛装酸性溶液和氧化性溶液; 3. 受光易分解的滴定液要用棕色滴定管; 4. 活塞要原配, 以防漏液
 比色管	以容积 (mL) 表示: 如: 10, 25, 50, 100 等。分具塞和不具塞	比色分析	不可直接加热, 管塞必须原配, 管壁必须清洁透明
 干燥管		盛装干燥剂	干燥剂置球形部分, 不宜过多, 小管与球形交界处放棉花少许填充
 抽气筒 (水泵)	玻璃或铜制	上端接自来水龙头, 侧端接抽滤瓶, 可形成负压作减压抽滤	玻璃制品, 易碎。抽滤结束后应先拨开侧管, 再关水龙头
 洗瓶	以容积 (mL) 表示, 如 250, 500 等。有玻璃、塑料之分	装蒸馏水, 洗涤沉淀或容器	

 表面皿	玻璃质, 以直径(mm)表示, 如 9, 7, 6	盖在蒸发皿上或烧杯上, 以免液体溅出	不能直接加热
 蒸发皿	瓷质, 以容积 (mL) 表示, 如 125, 100, 35	反应容器, 用于蒸发液体	耐高温, 能直接用火加热。高温时不能骤冷
 干燥器	以直径 (cm) 表示	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 内放干燥剂, 可保持样品干燥;</li> <li>2. 定量分析时将灼烧过的坩埚或烘干的称量瓶等置于其中冷却</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 灼烧过的物体放入干燥器时温度应接近室温;</li> <li>2. 干燥器内干燥剂要定期更换;</li> <li>3. 磨口处要涂凡士林</li> </ol>
 点滴板	瓷质, 分白色、黑色; 十二凹穴、九凹穴、六凹穴等	用于点滴反应, 尤其是显色反应, 一般不需分离的沉淀反应	白色沉淀用黑板; 有色沉淀用白色板
 研钵	有瓷、铁、玻璃、玛瑙等研钵; 规格以口径 (cm) 表示	研磨固体物质用, 按固体的性质、硬度和测定的要求选用不同的研钵	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 只能研磨, 不能敲击 (铁研钵除外);</li> <li>2. 不能用火直接加热;</li> <li>3. 不能用做反应容器</li> </ol>
 水浴锅	有铜、铝制品之分	用于间接加热, 也用于控温实验	
 石棉网	由铁丝编成, 中间涂有石棉, 有大小之分	石棉导热性差, 能使加热的物体受热均匀, 不致造成局部高温	
 坩埚	以容积 (mL) 表示, 如 30, 25 等。 材质: 有瓷、铁、银、镍、铂等之分	用以灼烧固体, 耐高温	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 不同性质的样品选用不同材质的坩埚, 比如铂坩埚不能用于碱性样品的处理;</li> <li>2. 放在泥三角上直接用火烧;</li> <li>3. 取高温坩埚时, 坩埚钳要预热;</li> <li>4. 灼热的坩埚不能骤冷</li> </ol>
 坩埚钳		加热坩埚时夹取坩埚或坩埚盖	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 不要与化学药品接触, 防止生锈;</li> <li>2. 放置时要头部朝上防止沾污</li> </ol>

 <p>泥三角</p>	由瓷管和铁丝组成	灼烧坩埚时用于支撑坩埚	
		用于固定或放置容器	

## 1.6 实验记录、数据处理及实验报告的基本要求

### 1.6.1 实验记录

要做好实验，除了安全、规范操作外，还要做好实验工作的原始记录。实验过程中，应及时、真实、准确地记录实验现象和实验数据。

1. 应准备专门的实验记录本，实验数据不可随意记录在小纸条上。
2. 应注明实验日期和时间。
3. 实验过程中要仔细观察实验现象，重要的实验现象应及时记录下来。
4. 记录数据时要真实。如发现数据记错或算错而需要更改数据时，可将原来数据用一横线划去，并在其上方写出正确的数据。

5. 记录的数据应准确、有效。通常测量时，一般可估计到测量仪器最小刻度的十分位，在记录测定数据时，只应保留 1 位不确定数字，其余都应是准确的，通常称此时所记录的数字为有效数字。有效数字应体现出实验所用仪器和实验方法所能达到的精确度。任意超出或低于仪器精度的数字都是不恰当的。

### 1.6.2 实验数据处理

实验中所得到的数据，尤其是测定实验，往往要经过几个不同的测量环节，经常会遇到大量数据的处理和运算。为了正确、直观地表达这些数据及其内在关系，需要将实验数据按有效数字的运算规则进行运算，用列表法和作图法来表示。

1. 列表法 用列表法表示实验数据时，应注意以下几点：

- (1) 表格名称：每一表格均应有简明的名称。
- (2) 行名与量纲：每一行的第一列应写上该行变量的名称与量纲。
- (3) 有效数字：所记数字应注意其有效数字位数，各列的小数点对齐。

表格法的优点是简单，但不能表示出数字间连续变化的规律和实验数值范围内任意自变量与因变量的对应关系，故一般常与作图法混合应用。

2. 作图法 作图法表示实验数据，能直接显示出自变量和因变量间的变化关系。从图上易于找出所需数据，还可用来求实验内插值、外推值、曲线某点的切线斜率、极值点、拐点及直线的斜率、截距等等。为了准确，作图时要注意以下几点：

- (1) 坐标纸及比例尺的选择：最常用的坐标纸为直角坐标纸，对数坐标纸、半对数坐标纸和三角坐标纸也常用到。作图时以横坐标表示自变量，纵坐标表示因变量。横、纵坐标不一定由“0”开始，应视实验具体数值范围而定，比例尺的选择非常重要，需遵守以下几点：

- ①坐标纸刻度要能表示出全部有效数字，使从图中得到的精确度与测量的精确度相当。
- ②所选定的坐标标度应便于从图上读出任一点的坐标值，通常使用单位坐标格所代表的变量为 1，



2, 5 的倍数, 不用 3, 7, 9 的倍数。

③充分利用坐标纸的全部面积使全图分布均匀合理。

④若作直线求斜率, 则比例尺的选择应使直线倾角接近 45 度, 这样斜率测求误差最小。

⑤若作曲线求特殊点, 则比例尺的选择应使特殊点表现明显。

(2) 画坐标轴: 选定比例尺后, 画上坐标轴, 在轴旁说明该轴所代表的变量名称及单位。在纵坐标轴左边及横坐标轴的下面, 每隔一定距离写下该处变量应有的值, 以便作图及读数, 但不应将实验值写在坐标轴旁或代表点旁。读数时, 横坐标自左向右, 纵坐标自下而上。

(3) 作代表点: 将相当于测量数值的各点绘于图上。在点的周围以圆圈、方块、三角、十字等不同符号在图上标出。点要有足够的大小, 它可以粗略地表明测量误差范围。在一张图上, 如有几组不同的测量值时, 各组测量值的代表点应用不同的符号表示, 以便区别, 并在图上说明。

(4) 连曲线: 作出各点后用曲线尺作出尽可能接近于实验点的曲线, 曲线应平滑均匀, 细而清晰; 曲线不必通过所有的点, 但各点应在曲线两旁均匀分布, 点和曲线间的距离表示测量误差。

(5) 写图名: 每个图应有简单的标题, 横、纵坐标轴所代表的变量名称及单位, 作图所依据的条件说明等。

### 1.6.3 实验报告的内容

实验报告的内容包括实验目的、实验原理、仪器和药品、实验内容, 数据记录及处理, 结果与讨论等。下面介绍几种常见实验类型的报告格式, 仅供参考。

#### 1. 性质实验报告示例

实验 ( ) \_\_\_\_\_

专业\_\_\_\_\_ 班级\_\_\_\_\_ 姓名\_\_\_\_\_ 日期\_\_\_\_\_

一、实验目的

二、实验内容

实验序号	实验内容	实验现象	反应方程式	结论解释
1				
2				

#### 2. 制备实验报告示例

实验 ( ) \_\_\_\_\_

专业\_\_\_\_\_ 班级\_\_\_\_\_ 姓名\_\_\_\_\_ 日期\_\_\_\_\_

一、实验目的

二、实验原理

三、主要装置图

四、操作步骤

五、产率计算

六、讨论 (写出实验心得体会及意见和建议)

#### 3. 定量分析实验报告示例

实验 ( ) \_\_\_\_\_

专业\_\_\_\_\_ 班级\_\_\_\_\_ 姓名\_\_\_\_\_ 日期\_\_\_\_\_

一、实验目的

二、实验原理

三、实验步骤

四、实验数据及结果处理

五、讨论 (分析误差产生的原因, 实验中应注意的问题及某些改进措施)

## 2 化学实验基本操作技术

### 2.1 玻璃仪器的洗涤和干燥

#### 2.1.1 玻璃仪器的洗涤

仪器的洗涤是化学实验中最基本的一种操作。仪器洗涤是否符合要求，直接影响实验结果的准确性和可靠性，所以实验前必须将仪器洗涤干净。

玻璃仪器的洗涤方法很多，应根据实验要求、污物的性质和沾污的程度来选择合适的洗涤方法。

1. 水洗 对水溶性污物，可以直接用水冲洗。冲洗不掉的污物可选用合适的毛刷刷洗。如果毛刷刷不到，可用碎纸捣成糊浆，放进容器，剧烈摇动，使污物脱落下来，再用水冲洗干净。

2. 去污粉、洗衣粉或肥皂洗涤 这种方法可以洗去有机物和轻度油污。洗涤时需对仪器内外壁仔细擦洗，再用水冲洗干净，直到没有细小的去污粉颗粒为止。

3. 铬酸洗液洗涤 铬酸洗液由等体积的浓硫酸和饱和重铬酸钾溶液混合配制而成。铬酸洗液的强氧化性足以除去器壁上的有机物和油垢。前述洗法仍洗不净的仪器可用铬酸洗液清洗。

铬酸洗液洗涤仪器前，应尽可能倒尽仪器内残留的水分，再用洗液将仪器浸泡一段时间。对口小的仪器可先向仪器内注入约  $1/5$  体积的洗液，然后将仪器倾斜并慢慢转动仪器，让洗液充分浸润仪器内壁，然后将洗液倒出。如果仪器污染程度很重，采用热的洗液效果会更好。但加热洗液时，要防止洗液溅出。

洗液具有强腐蚀性，使用时千万不能用毛刷蘸取洗液刷洗仪器。如果不慎将洗液洒在衣物、皮肤或桌面上时，应立即用水冲洗。废的洗液应倒在废液缸里，不能倒入水槽，以免腐蚀下水道和污染环境。

洗液用后，应倒回原瓶。可反复多次使用。多次使用后，若铬酸洗液变成绿色，这时洗液已不具有强氧化性，不能再继续使用。

已洗净的玻璃仪器应该是清洁透明且内壁不挂水珠。在进行多次洗涤时，使用洗涤液应本着“少量多次”的原则，这样可节约洗涤液，也能保证洗涤效果。用自来水洗净后，应根据实验要求，有时还需用蒸馏水、去离子水或试剂清洗。

#### 2.1.2 玻璃仪器的干燥

有些实验要求仪器必须是干燥的，根据不同情况，可采用下列方法干燥仪器：

1. 晾干 对于不急用的仪器，可将其倒插在格栅板上或实验室的干燥架上晾干。

2. 吹干 将仪器倒空残留水分，再用电吹风直接将仪器吹干。若在吹风前用少量有机溶剂（如乙醇、丙酮等）淋洗一下，则干燥速度更快。

3. 烘干 将洗净的仪器倒空残留水分，放在电热干燥箱的隔板上，将温度控制在  $105^{\circ}\text{C}$  左右烘干。

一些常用的蒸发皿、试管等器具可直接用火烘干。火烤试管时，要用试管夹夹住试管，使试管口朝下倾斜在火上烘烤，以免水珠倒流炸裂试管。不断移动试管使其受热均匀，不见水珠后，关掉火源，将管口朝上让水蒸气挥发出去。

必须指出，在化学实验中，许多情况下并不需要将仪器干燥，如量器、容器等。使用前先用少量溶液润洗两或三次，洗去残留水滴即可。带有刻度的计量容器不能用加热法干燥，否则会影响仪器的精度。如需要干燥时，可采用晾干或冷风吹干的方法。

#### 2.1.3 塞子的装配

有机化学实验室常用软木塞和胶塞。软木塞具有不易与有机化合物作用的特点，但易漏气或被酸碱腐蚀，所以在减压操作中不宜使用。胶塞虽不漏气，但易被有机物侵蚀和溶胀，高温易变形。究竟选用哪种塞子合适要视具体情况而定。

塞子的大小应与所塞仪器颈口相适应，塞子进入颈口部分不能少于塞子本身高度的  $1/3$ ，也不能多于  $2/3$ 。有机化学实验往往需要在塞子内插入导管、温度计、滴液漏斗等，常需在塞子上钻孔。有靠手力钻孔的钻孔器（打孔器），也有把钻孔器固定在简单的机械上借机械力钻孔的钻孔器。

软木塞在钻孔前须在压塞机内碾压紧密，以免在钻孔时塞子裂开。在软木塞上钻孔，打孔器孔径应比要插入的物体口径略小一点。在橡胶塞上钻孔，打孔器的孔径要选用比欲插入的物体口径稍大一些。

钻孔时，将塞子放在一小块木板上，小的一端向上，钻孔器前端用水、肥皂水或甘油润湿，然后左手紧握塞子，右手将打孔器向下用力顺时针方向旋入。当钻至塞子 1/2 高度时，逆时针旋出打孔器，用细的金属棒捅掉打孔器内的碎屑，然后从塞子的大头对准原来的钻孔位置，按上述方法，垂直把孔钻通。

钻孔后要检查孔道是否合适，若不费力即能插入玻璃管等，说明孔道过大，不能使用；若孔道略小且不光滑，可以用圆挫修整。

将玻璃管或温度计插入塞中时，先用水或甘油润湿选好的一端，将手指捏住距离玻璃口较近的地方，均匀用力慢慢旋入孔内。另外，用力要适当，最好是用布包住玻璃管的手捏部位较为安全。

## 2.2 简单的玻璃工操作

在化学实验中，经常遇到对玻璃管进行加工的问题，如自己动手用玻璃管制作弯管、滴管、毛细管等。因此，熟悉简单玻璃工的操作，是必备的基本实验技术之一。

### 2.2.1 玻璃管的切割

选择干净、粗细合适的玻璃管，平放在台面上，一手捏紧玻璃管，一手持挫刀，用锋利的边沿压在玻璃管截断处，如图 1-1(a)所示，从与玻璃管垂直的方向用力向内（或向外）划出一挫痕（只能按单一方向划入），然后用两手握住玻璃管，挫痕向外，两拇指压于痕口背面，轻轻用力推压，同时两手向外拉，玻璃管即在挫痕处断开，如图 1-1 (b) 所示。如果玻璃管较粗，用上述方法截断较困难，可利用玻璃管骤热、骤冷易裂的性质，采用下列方法进行：将一根末端拉细的玻璃管在火焰上加热至白炽，使成熔球，立即触及到用水滴湿的粗玻璃管的挫痕处，挫痕处骤然受强热而断裂。为了使玻璃管截面平滑，可用挫刀轻轻将其挫平，或将断口放在火焰氧化焰的边缘，不断转动玻璃管，烧到管口微红使其变得光滑即可。不可烧得太久，以免管口变形、缩小，如图 1-1 (c) 所示。

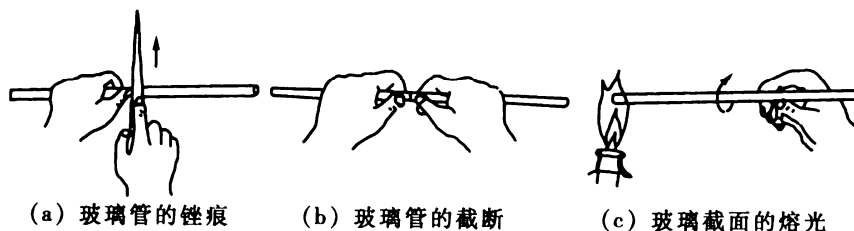


图 1-1 玻璃管的截割和熔光

### 2.2.2 玻璃管的弯曲

弯玻璃管时，先将玻璃管于弱火焰中左右移动预热，除去管中的水气，然后将欲弯曲的部位放在氧化焰中加热，并不断缓慢地移动玻璃管，使之受热均匀。为加宽玻璃管的受热面，可用鱼尾灯头，如图 1-2(a)所示，当玻璃管加热到适当软化但又不会自动变形时，迅速离开火焰，然后轻轻地顺势弯成所需角度，如图 1-2(b)所示，若玻璃管要弯成较小的角度时，可分几次弯成。玻璃管的弯曲部位的厚度和粗细必须保持均匀。

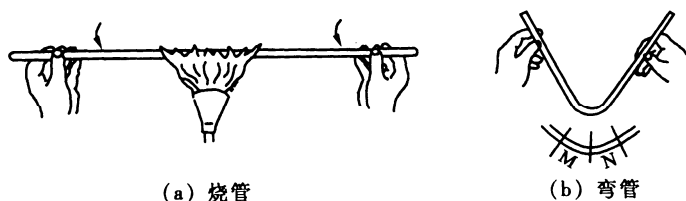


图 1-2 玻璃管弯曲

弯好的玻璃管可再次对弯管处进行加热修正，使弯管两侧处于同一平面中。若遇到弯管内侧凹陷时，可将凹进去的部位在火焰中烧软，用手或塞子封住弯管的一端，用嘴从另一端向管内吹气，直至凹进去的部位变得平滑为止（图 1-3）。

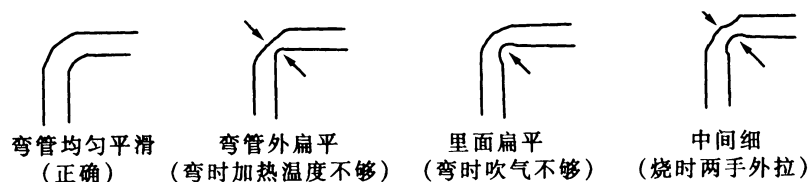


图 1-3 弯管好坏的比较和分析

加工后的玻璃管应及时地进行退火处理，方法是经高温熔烧的玻璃管，趁热在弱火焰中加热或烘烤片刻，然后慢慢地移出火焰，再放在石棉网上冷却至室温。不经退火的玻璃管质脆易碎。

### 2.2.3 滴管的拉制

选取粗细、长度适当的干净玻璃管，两手持玻璃管的两端，将中间部位放入喷灯火焰中加热，并不断地朝一个方向慢慢转动，使之受热均匀，如图 1-4(a)所示。避免玻璃管熔化后，由于重力作用而造成的下垂，等玻璃管烧至发黄变软时，立即离开火焰，两手以同样速度转动玻璃管，同时慢慢向两边拉伸，直到其粗、细程度符合要求时为止。拉出的细管应与原来的玻璃管在同一轴线上，不能歪斜，如图 1-4(b)所示。待冷却后，从拉细部分中间切断，即得两根一头拉细的玻璃管。将拉细的尖嘴部分在弱火焰中烧圆，再将粗的一端烧熔，在石棉网上垂直下压，使端头直径稍微变大，配上橡皮乳头，即得到滴管。

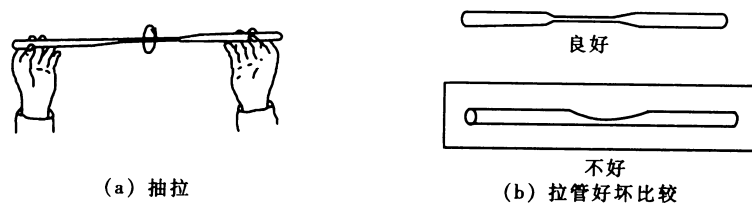


图 1-4 玻璃管的抽拉

### 2.2.4 毛细管的拉制

取一直径约为 1cm、壁厚约为 1mm 的干净玻璃管，放在喷灯上加热，火焰由小到大，两手不断转动玻璃管，使玻璃管受热均匀，当玻璃管被烧到发黄软化时，立即离开火焰，两手以同样速度转动玻璃管，同时趁热拉伸，开始拉时稍慢，然后较快地拉长，直到拉成直径约为 1mm 的毛细管（图 1-5），把拉好的毛细管截成 15cm 长 1 根，两端用小火封闭，以免灰尘和湿气的进入，使用时从中间截断，即可得到熔点管或沸点管的内管。若拉成直径为 4~5mm 的小玻璃管，截成 7~8cm 长 1 根，将一端用小火封闭。以此作为沸点管的外管。若拉成 0.1mm 左右的毛细管，可用于制作层析点样管。

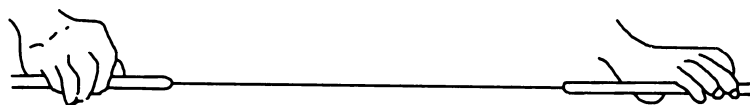


图 1-5 拉毛细管

## 2.3 化学试剂及其取用方法

化学试剂的规格是以其中所含杂质的量来划分的。根据国家标准（GB）及部颁标准，常见的化学试剂分为 4 个等级，其规格及适用范围见表 1-2。

表 1-2 化学试剂的规格及适用范围

等级	一级试剂 (保证试剂)	二级试剂 (分析试剂)	三级试剂 (化学纯试剂)	四级试剂 (实验试剂)
表示符号	G.R.	A.R.	C.P.	L.R.

标签颜色	绿	红	蓝	黄
应用范围	精密分析及科学研究	一般分析及科学研究	定性分析及化学制备	一般化学制备

除上述规格试剂外，还有基准试剂（用于定量分析中标定标准溶液的基准物质，纯度接近一级品）、光谱纯试剂（用于光谱分析中的标准物质）、色谱试剂（用于色谱分析中的标准物质）和生化试剂（用于各种生物化学实验）等。

使用何种规格的试剂应根据实验的目的要求不同来进行选择。对于普通化学实验来说，使用化学纯级的试剂已能达到要求，仅在个别实验中才要求使用分析纯试剂。

化学试剂应按照它的性质储存在适当的容器内。固体试剂应装在广口瓶内；液体试剂是在细口瓶内或滴瓶内盛放，见光易分解的试剂要在棕色瓶内存放；碱性试剂要用带橡皮塞的玻璃瓶或用塑料瓶存放。每个试剂瓶都要贴上标签，标明试剂的名称、规格和浓度。取用试剂时要看清标签。注意瓶塞的放置方法：瓶塞顶为扁平的，要将瓶塞倒放在台面上，瓶塞顶不是扁平的要用食指和中指夹住瓶塞，不得放在台面上。取用药品后，立即盖好瓶塞。取用试剂要注意节约，用多少取多少，过量的试剂不应放回原试剂瓶内，有回收价值的应放入回收瓶中。

### 2.3.1 固体试剂的取用

1. 取用固体试剂时一般用药勺。药勺材质有牛角、塑料和不锈钢等。药勺必须保持干燥干净，最好专勺专用。

2. 取用固体试剂时，先将瓶盖取下，倒放在实验台上，试剂取用后，要立即盖上瓶盖，并将试剂瓶放回原处，标签向外。

3. 取用一定量固体试剂时，可将固体放在称量纸上（不能用滤纸，为什么？）或表面皿上，根据要求在台秤或分析天平上称量。具有腐蚀性或易潮解的固体药品不能放在称量纸上，应放在玻璃容器内进行称量。称量固体试剂时，要注意不能一下子取很多，要逐渐添加。

4. 固体颗粒较大时，应在研钵中研碎。研钵中所盛固体量不得超过研钵容积的 1/3

5. 有毒药品要在教师指导下取用。

### 2.3.2 液体试剂的取用

#### 2.3.2(1)从细口瓶取用液体试剂

取下瓶盖倒放在实验台上，用左手拿住容器（如试管、量筒等），右手握住试剂瓶，掌心对着试剂瓶上的标签，倒出所需量的试液。倒完后，应该将试剂瓶口在容器上靠一下，再使瓶子竖直，以免液滴沿外壁流下。

将液体从试剂瓶中倒入烧杯时，用右手握住试剂瓶，左手拿玻璃棒，使棒的下端斜靠在烧杯内壁上，将瓶口靠在玻璃棒上，使液体沿着玻璃棒往下流，如图 1-6 所示。

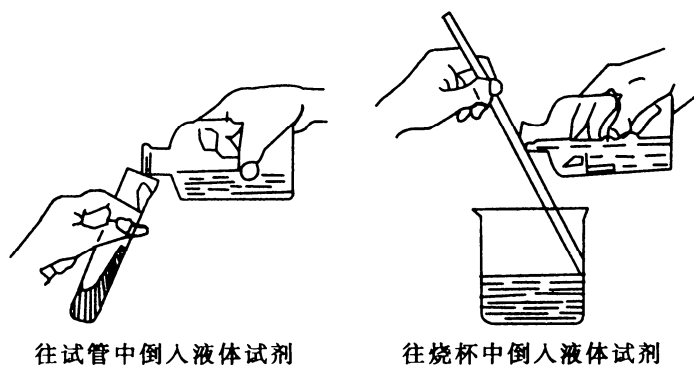


图 1-6 从试剂瓶中取用液体

#### 2.3.2(2)从滴瓶中取少量试剂

使用时提起滴管，用手指捏紧滴管上部的橡皮头，排去空气，再把滴管伸入试剂瓶中吸取试剂。往

试管中滴加试剂时，只能把滴管尖头垂直放在管口上方滴加。严禁将滴管伸入试管内，滴完后将滴管随后放回原滴瓶。一只滴瓶上的滴管不能用来移取其他试剂瓶中的试剂，也不能用其他吸管伸入试剂瓶吸取试液，以免污染试剂。

### 2.3.2(3)用量筒取用试剂

用量筒取用试剂时，可将试剂瓶上的标签方向握在手心里，将瓶口紧贴着量筒口边缘让试液流入筒内。当量筒内溶液的弯月面底部与所需液量的刻度相切时，即得所需量的试液。如果取得过多，不得将已取出的试液倒回原瓶，而要倒入指定容器内。

## 2.4 加热与冷却

### 2.4.1 常用加热器具

#### 2.4.1(1)酒精灯

酒精灯是实验室中最常用的加热器具。酒精灯由灯罩、灯芯和灯体 3 部分组成，如图 1-7 所示。酒精灯的加热温度一般在  $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ ，适用于温度不太高的实验。

酒精灯要用火柴点燃，决不能用燃着的酒精灯点燃（图 1-8），否则易引起火灾。熄灭灯焰时，用灯罩将火盖灭，决不允许用嘴吹灭。当灯中的酒精少于  $1/4$  时需添加酒精。添加时一定要先将灯熄灭，然后拿出灯芯，添加酒精。添加的量以不超过酒精灯容积的  $2/3$  为宜。长期不用的酒精灯，再次使用时，应先打开灯罩，用嘴吹去其中聚集的酒精蒸气，然后点燃，以免发生事故。

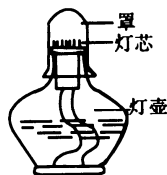


图 1-7 酒精灯的构造

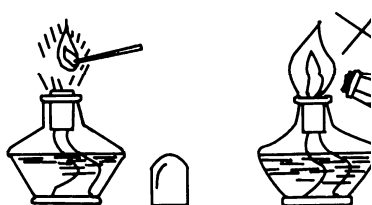


图 1-8 酒精灯的

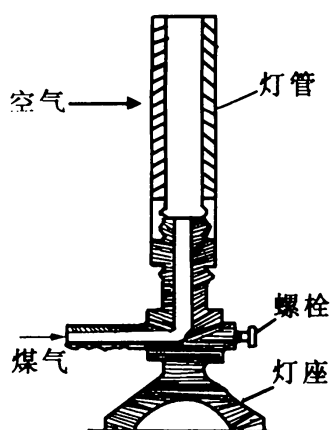


图 1-9 煤气灯的构造

使用

气由导  
煤气中  
防止煤  
闻出。  
煤气出

#### 2.4.1(2)煤气灯

实验室中如果有煤气，在加热操作中常用煤气灯。煤气管输送到实验台上，用橡皮管将煤气龙头和煤气灯相连。含有毒性物质（但它燃烧后的产物却是无害的），所以应气泄漏。煤气中添加有具有特殊气味的气体，泄漏时极易

煤气灯的构造见图 1-9。在灯管上，可以看见灯座的出口和空气入口，转动灯管可完全关闭或不同程度地开放空气入口，以调节空气的进入量。灯座下有螺丝，当灯管空气入口完全关闭时，点燃进入煤气灯的煤气，此时的火焰呈黄色。煤气燃烧不完全时，火焰的温度并不高。逐渐加大空气的进入量，煤气的燃烧就逐渐完全，这时火焰分为 3 层，如图 1-10 所示。内层为焰心，其温度最低，约为  $300^{\circ}\text{C}$ ；中层为还原焰，这部分火焰具有还原性，温度较内层焰心高，火焰是淡蓝色；外层为氧化焰，这部分火焰具有氧化性，在煤气火焰中，最高温度处在还原焰顶端上部的氧化焰中（约  $1600^{\circ}\text{C}$ ），火焰是淡紫色。实验时，一般用氧化焰来加热。

当空气或煤气的进入量调节不适当时，会产生不正常的临空火焰和侵入火焰（图 1-11），这时应立即关闭煤气，稍后再重新点燃。

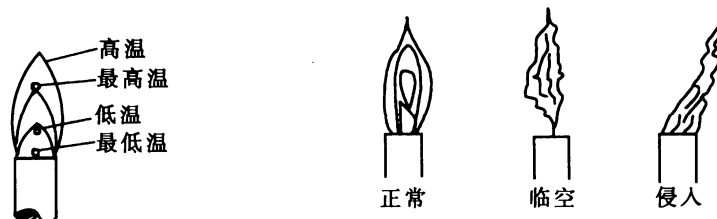


图 1-10 灯的火焰温度分布

图 1-11 不同火焰的对比

### 2.4.1(3)酒精喷灯

在没有煤气的实验室中，常使用酒精喷灯（图 1-12）进行加热。酒精喷灯主要有（a）（b）两种类型。酒精喷灯是金属制品。酒精喷灯的火焰温度通常可达 700~1000℃。使用前，先在预热盘上注满酒精，然后点燃盘内的酒精，以加热铜质灯管。待盘内酒精即将燃烧完时，开启开关，这时酒精在灼热的灯管内汽化，并与来自气孔的空气混合，用火柴在管口点燃，即可得到温度很高的火焰。调节开关螺丝，可以控制火焰大小。用毕，旋紧开关，熄灭灯焰，同时关好酒精储罐开关。

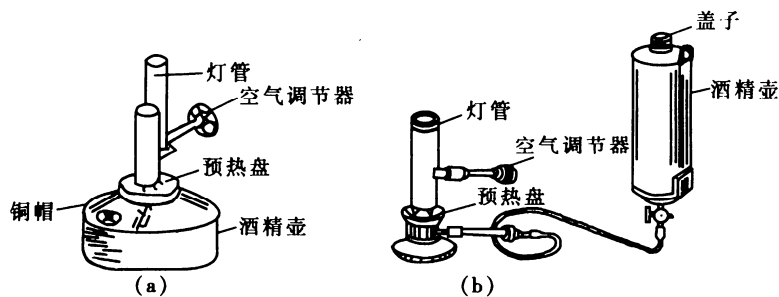


图 1-12 酒精喷灯的两类型和构造

使用时注意以下 3 点：

1. 在点燃酒精喷灯前，灯管必须充分灼烧，否则酒精在管内不会全部汽化，会有液态酒精从管口喷出，形成“火雨”，甚至引起火灾。这时应先关闭开关，并用湿抹布熄灭火焰，然后重新点燃。
2. 不用时，在关闭开关的同时必须关闭酒精储罐的活塞，以免酒精泄漏，造成危险。
3. 不得将储罐内酒精耗尽，当剩余 50mL 左右时应停止使用，添加酒精。

### 2.4.1(4)加热仪器

电炉、电加热套（图 1-13）、管式炉、马福炉和烘箱，这些仪器都能进行加热，其温度高低可以通过一定装置来控制。电炉和电加热套可通过外接变压器来调节加热温度。用电炉时，需在加热容器和电炉间垫一块石棉网，使加热均匀。箱式电炉一般用电炉丝做发热体，温度可以调节控制。温度测量一般用热电偶。

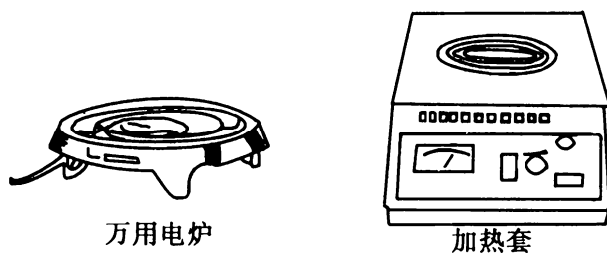


图 1-13 液体加热仪器

## 2.4.2 加热方法

### 2.4.2(1)液体的加热

液体采用什么方式加热，取决于液体的性质和盛放皿，以及液体量的大小和所需的加热程度。一般在高温液体，可用火直接加热；受热易分解以及需要比较严格度的液体只能在热浴上加热。

#### 1. 直接加热

适用于在较高温度下不分解的溶液或纯液体。一般的器皿放在石棉网上，用酒精灯、煤气灯、电炉和电加热套等直接放在火焰上加热（图

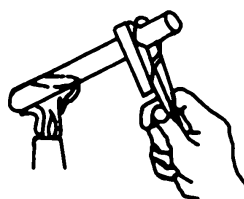


图 1-14 加热试管中的液体

该液体的器下不分解的控制加热温

把装有液体热套等直接 1-14)，但是

易分解的物质或沸点较低的液体应放在水浴中加热。在火焰上加热试管中的液体时，注意以下几点：

- (1) 应该用试管夹夹住试管的中上部，不能用手拿着试管加热。
- (2) 试管应稍微倾斜，管口向上。
- (3) 应先使试管各部分受热均匀，加热液体的中上部，再慢慢往下移动，然后不时地上下移动，不要集中加热某一部位，否则容易引起暴沸，使液体冲出管外。
- (4) 不要把试管口对着别人或自己的脸部，以免发生意外。
- (5) 试管中所盛液体不得超过试管高度的 1/2。

## 2. 热浴加热

常用的热浴有水浴、油浴、砂浴、空气浴等，可根据受热温度的不同来选择合适的热浴方式。

(1) 水浴 温度不超过 100℃ 可选用水浴。水浴常在水浴锅中进行，有时为了方便常用规格较大的烧杯代替。水浴锅在使用时，锅内存水量应保持在总体积的 2/3 左右，注意受热玻璃器皿不能触及锅壁或锅底。

(2) 油浴 油浴适用于 100~250℃ 的加热操作。常用的油有甘油（可加热到 140~150℃）、植物油（可加热到 220℃）、液体石蜡（可加热到 200℃）和硅油（可加热到 250℃）等。

(3) 砂浴 砂浴适用于 220℃ 以上的加热操作。砂浴的缺点是传热慢，温度上升慢，且不易控制。因此，所用砂层要薄些。特别注意的是，受热仪器不能触及浴盘底部。

(4) 空气浴 沸点在 80℃ 以上的液体原则上均可采用空气浴加热。最简单的空气浴可用下法制作：取空的铁罐一只（用过的罐头盒即可），罐口边缘剪光后，在罐的底层打数行小孔，另将圆型石棉片（直径略小于罐的内径）放入罐中，使其盖在小孔上，罐的四周用使面布包裹。另取直径略大于罐口的石棉板一块，在其中挖一洞（直径略大于被加热容器的颈部直径），然后对切为二，加热时用以盖住罐口。使用时将此装置放在铁三脚架或铁支台的铁环上，用灯焰加热即可。注意受热器皿切勿触及罐底。

(5) 电热套加热 电热套不是明火加热，适用于较广温度范围的加热操作。电热套是由玻璃纤维包裹着电热丝织成的碗状半圆形加热器，有控温装置可调节温度。电热套可加热和蒸馏易燃有机物，也可加热沸点较高的化合物。

### 2.4.2(2)固体的加热

1. 在试管中加热：加热少量固体时，可用试管直接加热。为避免凝结在试管口的水珠回流至灼热的管底，使试管炸裂，应将试管口稍向下倾斜，如图 1-15 所示。

2. 在蒸发皿中加热：加热较多固体时，可将固体放在蒸发皿中进行。加热时应充分搅拌，使固体受热均匀。

3. 在坩埚中灼烧：固体需要高温加热时，可将固体放在坩埚中灼烧。先用小火烘烤坩埚使其受热均匀，然后再加大火焰灼烧，如图 1-16(a)所示。要取下高温的坩埚时，必须使用干净的坩埚钳。先在火焰旁预热一下钳的尖端，再去夹取。坩埚钳用后，应尖端向上放在桌上（如果温度高，应放在石棉网上），如图 1-16(b)所示。

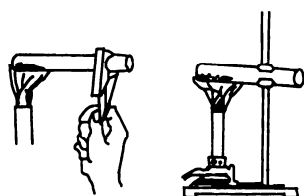


图 1-15 加热固体

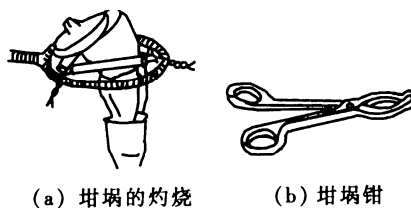


图 1-16 坩埚的灼烧方法与夹具

### 2.4.3 制冷技术

在化学实验中有些反应和分离、提纯要求在低温下进行，通常根据不同要求，选用合适的制冷技术。

1. 自然冷却 热的液体可在空气中放置一定时间，任其自然冷却至室温。



2. 吹风冷却和流水冷却 当实验需要快速冷却时, 可将盛有溶液的器皿放在冷水流中冲淋或用鼓风机吹风冷却。

3. 冷冻剂冷却 要使溶液的温度低于室温时, 可使用冷冻剂冷却。最简单的冷冻剂是冰盐溶液, 100g 碎冰与 30gNaCl 混合, 温度可降至 $-20^{\circ}\text{C}$ ; 10 份六水合氯化钙 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 结晶与 7~8 份碎冰均匀混合, 温度可达 $-40\sim-20^{\circ}\text{C}$ ; 更低温的制冷剂是干冰 (固体  $\text{CO}_2$ ), 干冰与乙醇的混合物可达 $-72^{\circ}\text{C}$ , 与乙醚、丙酮或氯仿的混合物可达到 $-77^{\circ}\text{C}$ 。

必须指出, 温度低于 $-38^{\circ}\text{C}$ 时, 不能用水银温度计, 应改用内装有机液体的低温温度计。

## 2.5 固液分离

常用的固液分离方法有倾析法、过滤法和离心分离法等。

### 2.5.1 倾析法

该方法用于分离比重比较大或结晶颗粒较大的沉淀。静置后沉淀能快速沉降至容器底部, 便于分离和洗涤。

倾析法的操作与转移溶液的操作是同步进行的。待沉淀沉降后, 小心地将沉淀上层清液慢慢倾入另一容器中。倾倒时用一洁净的玻璃棒在容器上引流。如需洗涤沉淀时, 只需向含沉淀的容器内加入少量洗涤液 (如蒸馏水), 将沉淀和洗涤液充分搅拌均匀, 待沉淀沉降到容器的底部后, 再用倾析法倾去溶液, 如此反复操作 2~3 次, 即可将沉淀洗净。

### 2.5.2 过滤

过滤是实现固液分离最常用的方法之一。溶液和结晶 (沉淀) 的混合物通过过滤, 结晶 (沉淀) 就留在过滤器 (滤纸) 上, 溶液则通过过滤器而进入接收容器中。

溶液的粘度、温度、过滤时的压力、过滤器孔隙的大小及沉淀物的状态等, 都会影响过滤的速度和分离效果。溶液的粘度越大, 过滤越慢; 热溶液比冷溶液容易过滤; 减压过滤比常压过滤快; 过滤器的孔隙要合适, 孔隙太大会使沉淀透过, 太小则易被沉淀堵塞, 使过滤难以进行。沉淀呈胶状时, 需加热破坏后方可过滤, 以免沉淀透过滤纸。总之, 要考虑各方面的因素来选用合适的过滤方法。

常用的方法有三种: 常压过滤、减压过滤和热过滤。

#### 1. 常压过滤

(1) 滤纸的选择: 滤纸分定性滤纸和定量滤纸。重量分析中, 如需将滤纸连同沉淀一起灼烧后称质, 采用定量滤纸。滤纸还有快速和慢速之分。前者用于粗沉淀, 后者用于细晶形沉淀。滤纸的大小应根据沉淀量来选择。沉淀最多不得超过滤纸圆锥高度的  $1/2$ 。

(2) 漏斗: 重量分析用的漏斗为长颈的, 颈的直径一般为  $3\sim 5\text{mm}$ , 颈长为  $15\sim 20\text{cm}$ , 颈口处磨成  $45^{\circ}$  锥体角度应为  $60^{\circ}$ 。漏斗的大小应与滤纸的大小相叠后的滤纸上缘低于漏斗上沿  $0.5\sim 1\text{cm}$ 。

(3) 滤纸的折叠和放置: 准备好漏斗, 取一张滤纸, 使其圆边重合, 如图 1-17 (b) 所示。第二次折叠, 使其圆锥角大小, 如正好是  $60^{\circ}$ , 把滤纸折叠成  $90^{\circ}$ , 在漏斗中展开, 恰好与漏斗的内壁密合。如果漏斗的圆锥角不是  $60^{\circ}$ , 就要改变第二次折叠的角度, 以滤纸和漏斗紧密贴合为准。用手轻按滤纸, 将第二次的折边压死, 所得圆锥体的半边为三层, 另半边为一层。然后取出滤纸, 将三层厚的外层撕下一角, 如图 1-17 (c) 所示, 保存在干燥的表面皿中, 以备擦沉淀用。展开滤纸成圆锥状, 如图 1-17 (d) 所示。

把折叠好的滤纸放入漏斗中, 三层的一边应在漏斗颈出口短的一边。用手按紧三层的一边, 然后用洗瓶注入少量水润湿滤纸, 轻压滤纸赶出气泡。再加水至滤纸边缘, 让水全部流出。漏斗颈内应全部被水充满, 形成“水柱”。若没形成水柱, 可用手指堵住漏斗下口, 掀起滤纸一边, 用洗瓶向滤纸和漏斗

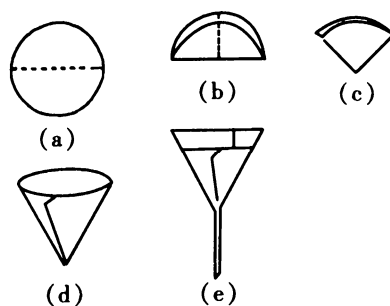


图 1-17 滤纸的折叠和放置

两种。量, 就过滤胶沉淀量

直径一 $^{\circ}$ 角, 适, 折

滤纸对叠, 要

的空隙处加水，使漏斗颈和锥体的大部分被水充满，最后，压紧滤纸边，放开堵出口的手指，即能形成“水柱”。

(4) 过滤：过滤前，把有沉淀的烧杯倾斜静置，如图 1-18 所示。拿烧杯时勿搅起沉淀。进行过滤时，把有水柱的漏斗在漏斗架上放正，用一洁净的烧杯接收滤液，使漏斗颈出口长的一边紧贴烧杯壁，如图 1-19 所示。为避免滤液飞溅，漏斗架的高度以漏斗颈的出口处不接触滤液为准。

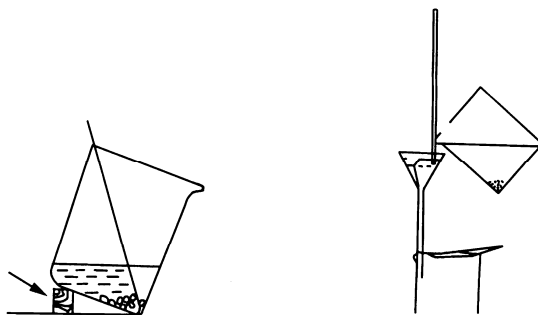


图 1-18 带有沉淀的烧杯倾斜静置 图 1-19 倾注法过滤

用倾注法进行过滤，滤纸的小孔不被沉淀颗粒堵塞，过滤速度较快。倾注法的操作是待沉淀静置后，将上层的清液分次倾倒在滤纸上，沉淀仍留在烧杯中。为避免溅失，倾注时沿着玻棒进行。玻棒下端靠近滤纸折成三层一边，沿着玻棒倾注清液。随着溶液的倾入，将玻棒渐渐提高，以免触及液面。待漏斗中液体表面离滤纸边缘约 5mm 处，如图 1-19 所示。此时停止倾注，避免清液中的少许沉淀超过滤纸上缘，使沉淀受到损失。沉淀上的清液全部倾入完毕，仔细观察滤液，如果滤液完全透明不含沉淀微粒，可把滤液弃去，否则要重新过滤。若滤液还须进行其他分析，则应保留。

(5) 沉淀洗涤：沉淀洗涤是为了洗去沉淀表面吸附的杂质和包藏在其中的母液。洗涤沉淀时，要注意洗涤液的选择。溶解度很小，又不易形成胶体的沉淀，可用蒸馏水洗涤；溶解度较大的沉淀，需用极稀的沉淀剂（沉淀剂在灼烧或烘干时必须易分解或易挥发的物质）洗涤。溶解度虽较小，但易分散成胶体的沉淀，要用易挥发的电解质稀溶液洗涤。沉淀洗涤用倾注法。烧杯中的沉淀加入 20~30mL 蒸馏水（或洗液）。充分搅拌，放置澄清。沉淀沉降后，用倾注法过滤。每次尽量将上面清液倾出后再加新的洗涤液。重复洗涤几次。倾注法洗涤的次数视沉淀的类型而定，晶型沉淀洗两或三次，胶状沉淀洗五或六次后，可将沉淀转移到滤纸上。烧杯中剩下极少量沉淀，可按图 1-20 所示方法转移。把烧杯倾斜并将玻棒架在烧杯口上，玻棒下端对着滤纸的三层处，用洗瓶吹出洗液，冲洗烧杯内壁，将残余的沉淀转移到滤纸上，最后用折叠滤纸时撕下的一角擦净附着在烧杯壁上和玻棒上的沉淀，一并放入漏斗中。沉淀全部转移后，再用洗瓶吹洗液自上而下螺旋式地淋洗滤纸上的沉淀（图 1-21），使沉淀集中到滤纸的底部，折叠时沉淀不致损失。洗涤时注意不要把液流直接冲击在沉淀上，应沿滤纸上端边缘逐渐下移，便于洗净全部沉淀和整个滤纸。



图 1-20 最后少量沉淀的转移



图 1-21 洗涤漏斗中的沉淀

沉淀是否洗净，须作定性检查，用一支干净试管在漏斗颈下接取 1mL 滤液，加适当试剂，观察滤液中是否显示某种离子反应。如无反应，可认为洗净。否则还需继续洗涤，直至洗净为止。过滤和洗涤必须一次完成，不能中途放置或隔夜，否则沉淀干涸凝结后，就难以洗净。

2. 减压过滤 减压过滤也称吸滤或抽滤，其装置如图 1-22 所示。水泵带走空气让吸滤瓶中压强

低于大气压，从而提高过滤速度。在水泵和吸滤瓶之间往往安装安全瓶，以防止因关闭水阀或水流量突然变小时自来水倒吸入吸滤瓶，如果滤液有用，则会被污染。

停止抽滤或需用溶剂洗涤晶体时，先将吸滤瓶侧管上的橡皮管拔开，或将安全瓶的活塞打开与大气相通，再关闭水泵，以免  $H_2O$  倒流入吸滤瓶内。

减压过滤漏斗的下端斜口应正对吸滤瓶的侧管。使用布氏漏斗时，滤纸要比漏斗内径略小，但必须全部覆盖漏斗的小孔；滤纸否则边缘会贴到漏斗壁上，使部分溶液沿漏斗壁不经过滤直滤瓶中。抽滤前需用溶剂将滤纸润湿，抽气并使滤纸紧贴滤向漏斗内转移溶液。

分离晶体与母液，常用布氏漏斗。吸滤过程中，为了更体与母液分开，可用清洁的玻璃塞将晶体在布氏漏斗上挤压。残留的母液，可用少量的溶剂洗涤。这时抽气应暂时停止。剂均匀地洒在漏斗内的滤饼上，使全部结晶刚好被溶剂覆盖，搅松晶体（勿把滤纸捅破），使晶体润湿，稍微压实，再抽气干。如此重复两次，就可把滤饼洗涤干净。

从漏斗上取出结晶时，为了不使滤纸纤维附于晶体上，一起取出，待干燥后，用刮刀轻敲滤纸，结晶即全过滤少量的晶体，可用微型吸滤装置。

3. 热过滤 在对浓溶液和热溶液进行过滤时，溶质在过滤时析出而留在滤纸上，就要使用热过滤。

热过滤装置如图 1-23 所示，热过滤的方法有以

(1) 少量热溶液的过滤，可选一颈短而粗的玻在烘箱中预热后使用。在漏斗中放一折叠滤纸（图热的溶剂润湿后，即刻倒入溶液（不要直冲滤纸底面皿盖好漏斗，以减少溶剂挥发。装置见图 1-23(a)。

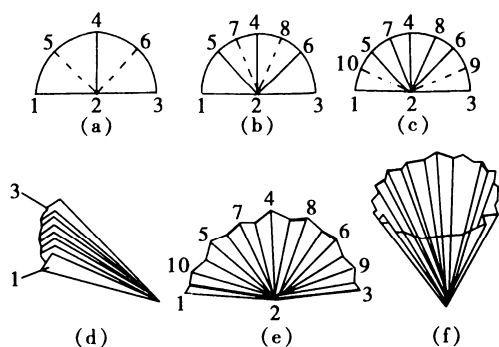


图 1-24 热过滤的滤纸折叠方法

(a) 将滤纸折成半圆形，再对折成圆形的  $1/4$ ，以 1 对 4 折出 5，3 对 4 折出 6；(b) 对 6 和 3 对 5 分别再折出 7 和 8；(c) 然后以 3 对 6，1 对 5 分别折出 9 和 10；(d) 最后在 1 和 10，10 和 5，5 和 7，……，9 和 3 间对各反向折叠，稍压紧呈折扇状；(e) 对开滤纸，在 1 和 3 处各向内折叠 1 个小折面；(f) 折叠完成的滤纸。

注意：折叠时，滤纸心处不可折得太重，因为该处最易破漏。使用时将折好的滤纸打开后翻转，放入漏斗。

(2) 如过滤的溶液量较多，则应选择保温漏斗。保温漏斗是由金属套内安装一个长颈玻璃漏斗而组成的，见图 1-23 (b)。使用时将热水（通常是沸水）倒入玻璃漏斗与金属套的夹层内，加热侧管（如溶剂易燃，过滤前务必将火熄灭）。漏斗中放入折叠滤纸，用少量热溶剂润湿滤纸，立即把热溶液分批倒入漏斗，不要倒得太满，也不要等滤完再倒，未倒的溶液和保温漏斗用小火加热，保持微沸。热过滤时一般不要用玻璃棒引流，以免加速降温；接受滤液的容器内壁不要贴紧漏斗颈，以免滤液迅速冷却析

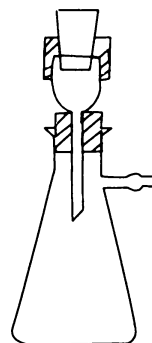


图 1-22 吸滤装置

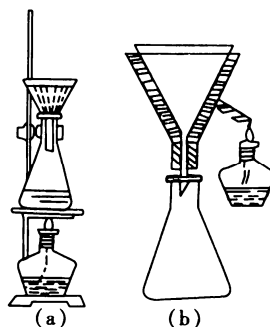


图 1-23 热过滤装置

氏漏斗时，不能过大，接漏入吸板，然后再

好地将晶结晶表面把少量溶用玻璃棒把溶剂抽

常与滤纸部下来。

为了不使

下几种：璃漏斗放 1-24)，用表

出的晶体沿器壁向上堆积而堵塞漏斗下口。

若操作顺利，只有少量结晶在滤纸上析出，可用少量热溶剂洗下。若结晶较多，可将滤纸取出，用刮刀刮回原来的瓶中，重新进行热过滤。滤毕，将溶液加盖放置，自然冷却。

进行热过滤操作要求准备充分，动作迅速。

### 2.5.3 离心分离

当被分离的沉淀量很小时，可用离心分离法。此法分离速度快，利于迅速判断沉淀是否完全。使用离心机时应注意：

1. 把装有混合物的离心管放在离心机的离心管套中，在对面对称的位置上放装有等量水的离心管，以保持平衡。

2. 起动离心机要由慢速逐渐到快速。

3. 转速和旋转时间视沉淀形状而定，晶形沉淀以 1000r/min 的转速，离心 1~2min 即可；无定形沉淀以 2000r/min 转速，离心 3~4min。

4. 关闭离心机时转速由快到慢逐渐到停，不要关得太快，以免损坏离心机。

离心沉降后，可用吸出法分离溶液和沉淀。用滴管轻轻吸取上层清液注入另一离心管中，使沉淀和溶液完全分离。使用滴管吸取溶液时，必须在插入溶液之前捏瘪橡皮乳头，排出其中的空气，将离心管倾斜，把毛细管尖端伸入离心液液面下，但不可触及沉淀。然后慢慢放松橡皮乳头，使溶液慢慢吸入滴管中。在沉淀比较紧密的情况下，也可以用倾泻法把溶液直接倒入另一个离心管中。

如果要得到比较纯净的沉淀，必须经过洗涤。向盛有沉淀的离心管中加入适量的蒸馏水或其它洗涤液，用玻棒充分搅拌后，离心沉降，用滴管吸出洗涤液，如此重复操作，直至洗净。

## 2.6 重量分析基本操作技术

重量分析是称取一定质量的样品，将其中待测成分以单质或化合物的状态分离出来，根据单质或化合物的质量，计算该成分在样品中含量的一种定量分析方法。由于样品中被测成分性质的不同，采用的分离方法各异。按分离方法的不同，重量分析可分为挥发法、萃取法和沉淀法。本章介绍沉淀法。

沉淀法的操作程序是称取一定质量样品，使其溶解（称为样品的预处理），然后加入适当的沉淀剂使被测成分形成难溶的化合物沉淀出来。将沉淀过滤、烘干、灼烧后称其质量，根据沉淀（称量形式）的质量求出样品中被测成分的质量分数。

### 2.6.1 样品的预处理

准备好洁净的烧杯、合适的玻璃棒和表面皿。玻璃棒不要过长，一般高出烧杯 6cm，表面皿的直径应稍大于烧杯口直径。烧杯内壁和底不应有痕。

称取样品于烧杯中，用适当溶剂溶解。能溶于水的样品，以水溶解，不溶于水的可用酸、碱或氧化剂进行溶解，或采用熔融法处理后溶解。

溶样时应注意：

1. 若无气体生成，将溶剂沿着紧靠杯壁的玻璃棒加入，或沿杯壁加入。边加边搅拌，直至样品完全溶解，然后盖上表面皿。

2. 溶解时若有气体产生（如  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$ ），为防止溶液溅失，要先加入少量水润湿样品，盖好表面皿，再由表面皿与烧杯之间缝隙滴加溶剂。待气泡消失后，再用玻棒搅拌使其溶解。样品溶解后，用洗瓶吹洗表面皿和烧杯内壁。

3. 有些样品需加热溶解，可在电炉和煤气灯上进行。只能微热或微沸，不能暴沸。加热时须盖上表面皿。

4. 若样品溶解后须加热蒸发时，可在烧杯口放上玻璃三角或在杯沿上挂 3 个玻璃钩，再盖上表面皿，加热蒸发。

### 2.6.2 沉淀剂的选择

沉淀剂最好具有挥发性。为使沉淀反应进行完全，常加过量的沉淀剂，这样沉淀中不可避免地含有过量的沉淀剂。如果沉淀剂是挥发性的物质，在干燥灼烧时便可除去。所以要尽可能采用挥发性的物质

作沉淀剂。如沉淀  $\text{Fe}^{3+}$  时选用挥发性的  $\text{NH}_3$ ，而不用  $\text{NaOH}$  等作沉淀剂。

当没有合适的挥发性沉淀剂而不得不使用非挥发性沉淀剂时，沉淀剂的用量不宜过多。

沉淀剂应具有选择性。沉淀剂只与被测成分作用产生沉淀，而不与其他共存物作用。这样可省略分离干扰物质的操作。

沉淀剂分有机沉淀剂和无机沉淀剂。有机沉淀剂应用较广泛，因它有以下特点：

1. 选择性高，甚至是特效的。
2. 沉淀在水中溶解度很小，被测成分可定量地沉淀完全。
3. 容易生成大颗粒的粗晶形沉淀，易于过滤和洗涤。
4. 有机沉淀剂相对分子质量大，少量被测成分可产生较大质量的沉淀，能提高分析结果的准确度和灵敏度。
5. 常温下烘干称重而不需要高温灼烧。

无机沉淀剂没有有机沉淀剂应用广泛，因为它的分离效果和选择性不如有机沉淀剂好。常采用的无机沉淀剂有氢氧化物、硫化物、草酸盐等。以氢氧化钠沉淀剂用得最多。在实际工作中，沉淀剂的选择不仅要考虑被沉淀离子的浓度、共存离子，而且要注意溶液的温度及影响沉淀作用的其他因素等。

### 2.6.3 沉淀条件的选择

处理好的样品溶液进行沉淀时，应根据沉淀是晶形或非晶形来选择不同的沉淀条件。

1. 晶形沉淀：①被沉淀的溶液要冲稀一些。②在热的溶液中进行沉淀。③沉淀速度要慢，并且不断地搅拌。沉淀时，左手拿滴管右手持玻棒，滴加沉淀剂时滴管口应接近液面，逐滴加入，轻轻搅拌，勿将玻棒碰烧杯壁和杯底。④沉淀后应进行陈化，用表面皿将烧杯盖好，以免灰尘落入，放置过夜或在石棉网上加热近沸 30min。⑤沉淀陈化后，沿烧杯内壁加入少量沉淀剂。若上层清液出现混浊或沉淀，说明沉淀不完全，可补加适量沉淀剂，使沉淀完全。

2. 非晶形沉淀：沉淀时用较浓的沉淀剂，加入沉淀剂和搅拌的速度均可快些，沉淀完全后用蒸馏水稀释，不要放置陈化。有时也可以加入适当的电解质。

### 2.6.4 过滤和洗涤

参见本章 2.5 固液分离。

### 2.6.5 沉淀的干燥和灼烧

1. 干燥器的准备和使用：干燥器是一种带盖的玻璃容器，磨砂盖上涂上一层薄薄的凡士林油使器内密闭，中部有一块多孔的瓷板，底部盛干燥剂。先将干燥器擦净，烘干多孔瓷板，用一纸筒将干燥剂装入干燥器的底部，然后放上瓷板。

干燥剂常用无水氯化钙、变色硅胶等。由于各种干燥剂吸收水分的能力有一定限度，因此，干燥器中的空气并不是绝对干燥的，只是湿度较低而已。灼烧和干燥后的坩埚和沉淀，在干燥器中放置时间过长，可能会吸收少量水分而使质量增加，应加以注意。

开启干燥器的方法为：左手按住干燥器的下部，右手握住盖子上的圆顶，向外开盖子，如图 1-25 所示。盖子取下后拿在右手中，用左手放入（或取出）需干燥物品，及时盖上盖子。盖子取下后应倒放在桌面安全的地方（注意磨口向上，圆顶朝下）。加盖时，也要拿住盖子圆顶推着盖好。

放置坩埚等热的器皿时，盖子留以空隙，等器皿冷却至近室温时再盖严。搬动干燥器，要用两拇指按住盖子，防止滑落打破，如图 1-26 所示。

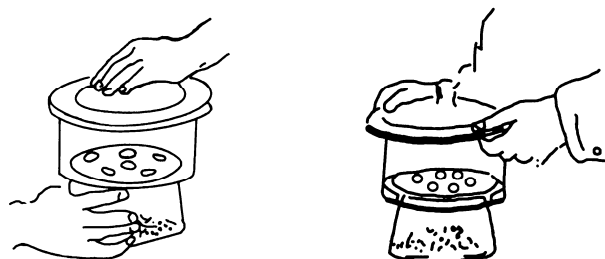


图 1-25 干燥器启盖的方法

图 1-26 搬移干燥器的方法

2. 坩埚的准备：沉淀的干燥和灼烧要在坩埚内进行。先将坩埚洗净拭干后，用马福炉或煤气灯灼烧至恒重（灼烧空坩埚与灼烧沉淀条件相同）。

用煤气喷灯的宽大火焰灼烧 20~30min。灼烧时注意勿使焰心与坩埚底部接触。因为焰心温度较低，不能达到灼烧的目的。而且焰心与外层火焰温度相差较大，以致坩埚底部受热不均匀而容易损坏。灼烧完后将灯移去。用热过的坩埚钳，夹住坩埚放入干燥器内。坩埚钳嘴要保持洁净，用后将钳嘴向上放于台上。干燥器盖不要盖严，待稍冷后再盖严。将干燥器拿到天平室内，使之与天平室的温度一致。用坩埚钳夹取坩埚，于天平盘上称量，记录其质量。重复上法，加热灼烧、冷却、称量。两次质量之差不超过 0.2~0.3mg 为恒重。

3. 沉淀和滤纸的烘干：欲从漏斗中取出沉淀和滤纸需用玻棒从滤纸的三层处，小心地将滤纸与漏斗拨开，用洁净手将滤纸和沉淀取出。若是晶形沉淀，体积小可按图 1-27 方法包裹沉淀。沉淀包好后，放入已恒重的坩埚内，滤纸层数较多的一面向上。若是无定形沉淀，因沉淀量较多，将滤纸的边缘向内折，把圆锥体敞口封上，如图 1-28 所示。再用玻棒轻轻转动滤纸包，以便擦净漏斗内壁可能沾有的沉淀。然后将滤纸包用手转移到已恒重的坩埚内，仍使滤纸层数较多的面向上。

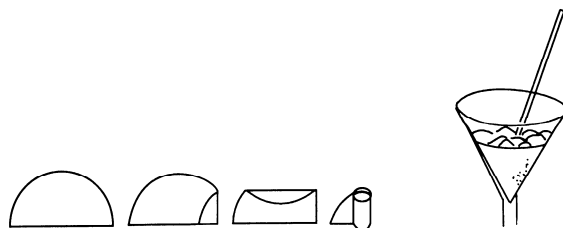


图 1-27 晶形沉淀的包法 图 1-28 无定形沉淀的包法

对沉淀和滤纸烘干应在煤气灯或电炉上进行。在煤气灯上烘干时，将放有沉淀的坩埚斜放在泥三角上（注意，滤纸三层部分向上），坩埚底部枕在泥三角的一边上，坩埚口朝泥三角的顶角，如图 1-29 所示。

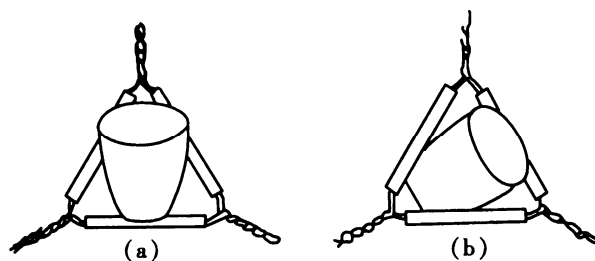


图 1-29 坩埚在泥三角上的位置

(a) 正确 (b) 不正确

然后将坩埚盖斜盖在坩埚上，如图 1-30(a)所示。调好煤气灯，使滤纸和沉淀迅速干燥。要用反射焰，即用小火加热坩埚盖的中部，如图 1-30(b)所示。这时热空气流便进入坩埚内部，而水蒸气则从坩埚上面逸出。

滤纸的炭化和灰化：滤纸和沉淀干燥后（这时滤纸只是被干燥，而不变黑），将煤气灯逐渐移至坩埚底部，使火焰逐渐加大，炭化滤纸，如图 1-30 (a) 所示。炭化时如果着火，应立即移去火焰，加盖密闭坩埚，火即熄灭（勿用嘴吹，以免沉淀飞溅损失）。继续再加热至全部炭化（滤纸变黑）。炭化后加大火焰，使滤纸灰化，呈灰白色。为使灰化较快进行，应随时用坩埚钳夹住坩埚使之转动，但不要使坩埚中沉淀翻动，以免沉淀损失。沉淀的烘干炭化和灰化过程也可在电炉上进行，注意温度不能太高，坩埚直立，坩埚盖不能盖严，其他操作和注意事项同前。

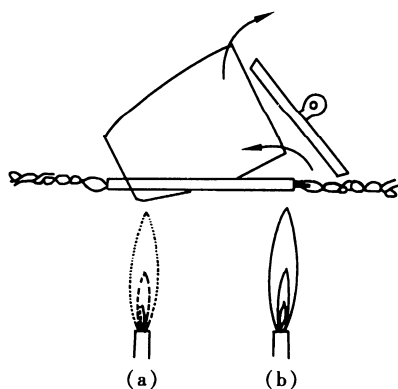


图 1-30 滤纸的炭化 (a) 与沉淀的烘干 (b)

4. 沉淀的灼烧：沉淀和滤纸灰化后，将坩埚移入马福炉中（根据沉淀性质调节适当温度），盖上坩埚盖（稍移开一点）。温度控制在  $800^{\circ}\text{C}$  左右，灼烧  $20\sim 30\text{min}$ 。到时间取出坩埚，移到炉口，至红热稍退后，再将坩埚从炉口拿出放在洁净瓷板上。待坩埚稍冷后，用坩埚钳把坩埚移至干燥器中，盖上盖子。中间须开启干燥器盖一或两次，以防干燥器内空气过热将盖子掀起打破。待冷却至室温（一般需  $30\text{min}$  左右）称量。应注意，每次灼烧、冷却、称量的时间要保持一致。

另外，有些沉淀在烘干时，就能得到固定组成，不需在坩埚中灼烧。对热稳定性差的沉淀，也不用在坩埚中灼烧，用微孔玻璃坩埚烘干至恒重就可以。微孔玻璃坩埚要放在表面皿上，再放入烘箱中烘干。根据沉淀的性质确定干燥的温度，一般第一次烘干约  $2\text{h}$ ，第二次约  $45\text{min}$  到  $1\text{h}$ 。如此重复烘干、冷却、称量，直至恒重为止。

## 2.7 滴定分析基本操作技术

滴定分析是将某种标准溶液加到被测物质的溶液中，直到所加标准溶液与被测物质按化学计量关系反应完全为止，然后根据标准溶液的浓度和所加入的体积求出被测物质含量的分析方法。此法不仅要求标准溶液的浓度准确，而且要有能准确测量溶液体积的仪器（简称量器）。

### 2.7.1 量器的基本操作技术

#### 2.7.1(1) 滴定管

滴定管是滴定时用来准确测量放出滴定溶液体积的量器。它是滴定分析中最常用的仪器。常量分析用的滴定管有  $25\text{mL}$ 、 $50\text{mL}$  和  $100\text{mL}$  等几种规格，其最小分度值为  $0.1\text{mL}$ ，读数可估计到  $0.01\text{mL}$ 。此外，还有容积为  $10\text{mL}$ ， $5\text{mL}$ ， $2\text{mL}$  和  $1\text{mL}$  的半微量和微量滴定管，最小分度值为  $0.05\text{mL}$ 、 $0.01\text{mL}$  或  $0.005\text{mL}$ 。它们的形状各异。

常量分析中常用容积为  $50\text{mL}$  的滴定管。

按用途不同，滴定管可分为酸式滴定管和碱式滴定管。酸式滴定管用玻璃磨口活塞控制溶液流量，可装入酸性、中性以及氧化性溶液。碱式滴定管的下端连接一段放有玻璃珠的橡皮管，橡皮管的下端再连接一支尖嘴玻璃管。玻璃珠用于控制碱溶液的流量。碱式滴定管可盛碱性溶液和无氧化性溶液。具有氧化性的溶液（如  $\text{KMnO}_4$ ， $\text{I}_2$  和  $\text{AgNO}_3$  溶液）和侵蚀橡皮管的酸类均不能使用碱式滴定管。

半微量滴定管：容积为  $10\text{mL}$ ，最小刻度为  $0.05\text{mL}$ ，一般附有自动加液漏斗。

微量滴定管：也附有自动加液漏斗。

#### 1. 滴定前酸式滴定管的准备

(1) 检查与清洗：用前先检查玻璃活塞是否配套紧密，如不紧密，并有严重的漏水现象，不宜使用。根据实验要求、污物性质和沾污程度来进行清洗。常用的清洗方法为：①首先用自来水冲洗。②污物洗不掉，改用合成洗涤剂洗。③若还不能洗净时，可用铬酸洗液洗涤。方法是：关闭活塞，倒入  $10\sim 15\text{mL}$  铬酸洗液于酸式滴定管中，一手拿住滴定管上端无刻度处，另一手拿住活塞上端无刻度处，边转动边将洗液向管口一头倾斜（严防活塞脱落），逐渐端平滴定管，让洗液布满全管。然后竖直滴定管，打开活塞，将洗液放回原瓶中。如果内壁污染严重，改用热洗液浸泡一段时间后再洗涤干净。

总之,要根据具体情况选用有针对性的洗涤剂进行清洗。如管壁有  $\text{MnO}_2$  沉淀时,可用亚铁盐溶液进行冲洗。盛装  $\text{AgNO}_3$  标准溶液后产生的棕黑色污垢要用稀硝酸或氨水清洗。

污物清洗后,还必须用自来水冲洗干净,再用蒸馏水润洗三次。将管外壁擦干,检查管内壁,是否完全被水均匀润湿不挂水珠。如内壁是不均匀润湿而挂有水珠,则应重新洗涤。

(2) 活塞涂油:为了使玻璃活塞转动灵活并防止漏水,需将活塞涂上凡士林。操作如下:把滴定管平放在桌面上,先取下套在活塞小头上的橡皮圈,后取出活塞,洗净,用滤纸擦干活塞及活塞槽。将滤纸卷成小卷,插入活塞槽进行擦拭,如图 1-31 所示,用手指蘸上少许凡士林在活塞孔两边均匀地、薄薄地涂上一层,活塞中间有孔的部位及孔的近旁不能涂,如图 1-32 所示。或者分别在活塞大头一端和活塞套小头一端的内壁涂上薄薄一层凡士林。将涂好凡士林的活塞准确地直插入活塞槽中(不能转动插入),插入时活塞孔应与滴定管平行,如图 1-33 所示。将活塞按紧后向同一方向不断转动,直到从外面观察油膜均匀透明为止。旋转时,应有一定的挤压力,以免活塞来回移动,使孔受堵,如图 1-34 所示。

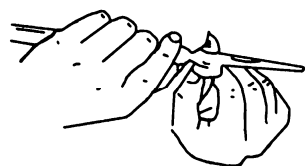


图 1-31 擦干活塞内壁手法

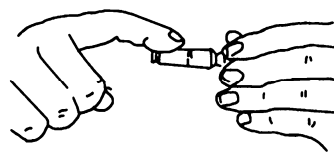


图 1-32 涂油手法

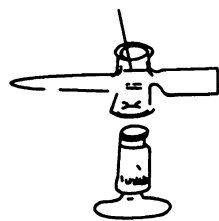


图 1-33 活塞安装

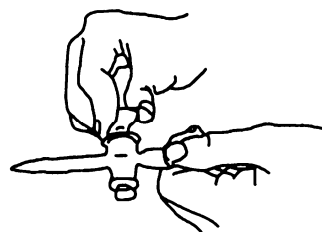


图 1-34 转动活塞

若发现活塞转动不灵活或出现纹路,说明凡士林涂得不够;如果凡士林从活塞隙缝溢出或挤入活塞孔,表示凡士林涂得太多。遇到上述情况,必须重新涂凡士林。涂好凡士林后,在活塞小头套上橡皮圈,防止活塞脱落。

(3) 清除活塞孔或尖嘴管孔中凡士林的方法:活塞孔堵塞,比较容易清除,取下活塞,放入盛有热水的烧杯中,待凡士林熔化后自动流出。如果是滴定管尖嘴堵塞,则需用水充满全管,尖嘴浸入热水中,温热片刻后打开活塞使管内水突然冲下,可把熔化的凡士林带出。

(4) 试漏:检查滴定管是否漏水,用水装满滴定管至“0”刻度以上,夹在滴定管架上直立 2min,观察有无水滴漏下,再将活塞旋转  $180^\circ$ ,直立静置 2min,再仔细观察有无水滴漏下。

2. 滴定前碱式滴定管的准备 用前先检查碱式滴定管下端橡皮管是否老化、变质。查看橡皮管长度是否合适,橡皮管不宜过长,否则滴定管内液位高时橡皮管膨胀会影响读数。检查玻璃珠的大小是否合适。玻璃珠过大,不便操作,过小会漏水。玻璃珠不合要求,应及时更换。要达到既不漏水,又能灵活控制滴液速度的目的。

碱式滴定管的洗涤方法和酸式滴定管的洗涤方法基本相同,注意选择合适的洗涤剂。如果需用铬酸洗液时,不能让铬酸洗液接触橡皮管。把碱式滴定管倒立于盛有铬酸洗液的烧杯中,将滴定管尖嘴连接在抽气泵上。打开泵轻轻挤玻璃珠抽气,让洗液徐徐上升到接近橡皮管处为止,浸泡 20~30min。拆除抽气泵,轻挤玻璃珠放进空气使洗液回到烧杯中。然后用自来水和蒸馏水依次冲洗、润洗。用洗耳球代替抽气泵亦可。

### 3. 装入滴定液

(1) 用滴定液润洗:在正式装入滴定液前,先用滴定液润洗滴定管内壁三次,每次用 8~10mL。润洗方法是:两手平持滴定管,边转动边倾斜管身,使滴定液洗遍全部内壁。从管口放出少量滴定液,然后打开活塞冲洗管尖嘴部分,尽量放净残留液。对于碱式滴定管,要特别注意玻璃珠下方部位的润洗。



(2) 装入滴定液：滴定管用滴定液润洗后，可将滴定液直接装入滴定管中，不得借用其他任何量器来转移。装入方法如下：左手前三指持滴定管上部无刻度处使刻度面向手心，将滴定管稍微倾斜，右手拿住试剂瓶将滴定液直接倒入滴定管至“0”刻度以上。

(3) 赶气泡：充满滴定液后，先检查滴定管尖嘴部分是否充满溶液。酸式滴定管的气泡容易看出。有气泡时，迅速打开活塞让溶液急速流出，以赶走气泡。碱式滴定管的气泡往往在橡皮管和尖嘴玻璃管内。橡皮管应对光检查。排除气泡的方法是：右手持滴定管倾斜左手把橡皮管向上弯曲，让尖嘴斜向上方，用两指挤上边的橡皮管，使溶液和气泡从尖嘴管口喷出，如图示。重新装满滴定液，将液面调至“0”刻度处。

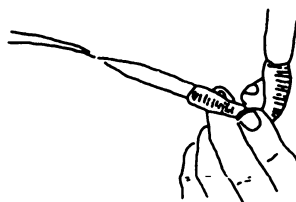


图 1-35 碱式滴定管除气

碱式  
内的气泡  
约 30°，  
玻璃珠稍  
1-35 所

4. 滴定管的读数 由于滴定管读数不准而引起的滴定分析误差的主要来源之一。对初学者来说，应多练习，切实掌握好正确读数方法。由于溶液的内聚力和附着力的相互作用，使滴定管内的液面呈弯月面。如果溶液有颜色将会明显减少溶液的透明度，给读数带来困难。为准确读数，应注意以下几点：

误差，是  
做读数练

(1) 读数时滴定管要自然垂直：静置 2min 后，将滴定管从滴定管架上取下，用左手大拇指和食指捏住滴定管上端无刻度或无溶液处，使滴定管保持自然垂直状态，然后读数。

(2) 读数时视线要水平：无色或浅色溶液应读取弯月面的最低点，即读取视线与弯月面相切的刻度。视线不水平会使读数偏低或偏高，如图 1-36(a)所示。深色溶液如  $\text{KMnO}_4$  溶液等，应读取视线与液面两侧最高点相齐的刻度。注意，初读数与终读数应用同一标准。

(3) “蓝带”滴定管读数：“蓝带”滴定管是乳白色衬背上标有蓝线的滴定管，其读数对无色溶液来说是以 2 个弯月面相交的最尖部分为准，如图 1-36 (b) 所示。当视线与此点水平时即可读数。若为深色溶液仍应读取视线与液面两侧最高点相齐的刻度。

(4) 读数卡的用法：为了帮助读数，在滴定管背面衬上一黑白两色卡片，中间部分为  $3\text{cm} \times 1.5\text{cm}$  的黑纸，如图 1-36 (c) 所示。读数时将卡片放在滴定管的背后，使黑色部分在弯月面下约 1mm 处。此时可看到弯月面反射层全部成为黑色，这样的弧形液面界线十分清晰，易于读取黑色弯月面下缘最低点的刻度。

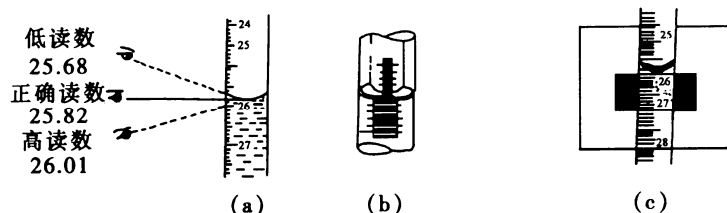


图 1-36 滴定管的读数方法

(5) 读至小数点后 2 位：滴定管上的最小刻度为 0.1mL，第二位小数是估计值，要求读准至 0.01mL。

### 5. 滴定管操作方法

(1) 酸式滴定管活塞操作：使用酸式滴定管进行滴定时，将酸式滴定管垂直夹在右边的滴定管夹上。活塞柄向右。左手从滴定管后向右伸出，拇指在食指和中指在管后，三个指头平行地轻轻控制活塞轻轻扣住（手心切勿顶住活塞，以免漏液），无名指及心弯曲并向外顶住活塞下面的玻管，如图 1-37 所示。顺时针方向转动时，拇指移向活塞柄靠身体的一端（与端），拇指向下按，食指向上顶，使活塞轻轻转动。活方向转动时，拇指移向食指一端，拇指向下按，中指活活轻轻转动。注意转动时中指和食指不能伸直，应做到向左扣住。

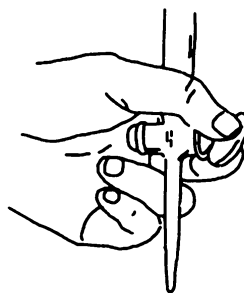


图 1-37 左手旋转活塞法

滴定管前，  
转，并向左  
小拇指向手  
当活塞按反  
中指在一塞  
按顺时针  
向上顶，使  
微微弯曲以

(2) 碱式滴定管挤玻璃珠操作：使用碱式滴定管

主要是挤玻

璃珠的操作。左手拇指和食指挤橡皮管内的玻璃珠，无名指和小指夹住尖嘴玻管，向外侧挤压橡皮管将玻璃珠移至手心一侧，在玻璃珠旁形成空隙使溶液流下。注意，不要用力捏玻璃珠，也不要上、下挤玻璃珠。尤其不要挤玻璃珠下面的橡皮管。否则空气进入橡皮管形成气泡造成读数误差。

(3) 滴定操作：滴定一般在锥形瓶或烧杯中进行。滴定时，滴定管的尖嘴要伸入锥形瓶或烧杯 1~2cm 深处。若用烧杯，滴定管尖嘴应靠在烧杯内壁上，以防溶液溅出。若用锥形瓶，右手拿锥形瓶颈部，距离滴定台面约 1cm。滴定时，左手控制活塞或挤玻璃珠调节溶液流速。右手持锥形瓶，向同一方向做圆周运动（在烧杯中滴定要玻璃棒搅拌）。滴定接近终点时，应放慢速度，一滴一滴加入，最后要半滴半滴加入，每加一滴（或半滴）充分摇匀，仔细观察滴定终点溶液颜色的变化情况。变色后 0.5min 仍不消失，表示已到达终点。

图 1-38 (a) 为酸式滴定管滴定锥形瓶中的溶液。图 1-38 (b) 为碱式滴定管滴定烧杯中溶液。图 1-38 (c) 是使用碘量瓶的滴定，把玻璃塞夹在右手的中指和无名指中间。

(4) 熟练掌握控制溶液流速的三种方法：连续式滴加的方法，控制滴定速度每秒 3~4 滴，即每分钟约 10mL。间隙式滴加的方法，能自如地控制溶液一滴一滴地加入。悬而不落，只加半滴，甚至不到半滴的方法，做到控制滴定终点恰到好处。

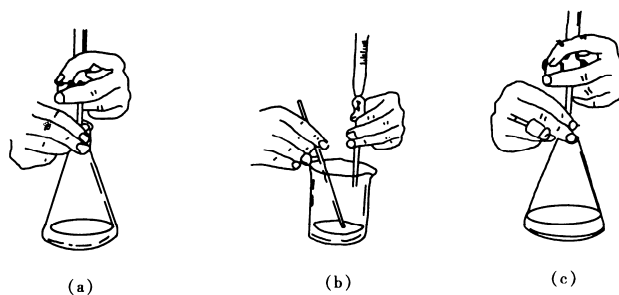


图 1-38 滴定操作

(5) 滴定操作注意事项：①滴定前调零：每次滴定最好从 0.00mL 开始，或不超过 1.00mL 处。调零的好处是每次滴定所用溶液都差不多占滴定管的同一部位，可以抵消内径不一或刻度不匀引起的误差，同时能保证所装标准溶液足够用，使滴定能一次完成，避免因多次读数而产生误差。②控制滴定速度：滴定时，根据反应的情况控制滴定速度，接近终点时要一滴一滴或半滴半滴地进行滴定。③摇动或搅拌：摇动锥形瓶时，应微动腕关节，使溶液向同一个方向旋转，而不能前后振荡，否则溶液会溅出。玻璃棒搅拌烧杯溶液也应向同一方向划弧线，不得碰击烧杯壁。④正确判断终点：滴定时，应仔细观察溶液落点周围溶液颜色的变化。不要去看滴定管上的体积而不顾滴定反应的进行。⑤两个半滴处理：滴定前悬挂在滴定管尖上的半滴溶液应去掉。滴定完应使悬挂的半滴溶液沿锥形瓶壁流入瓶内，并用洗瓶冲洗锥形瓶颈内壁。若在烧杯中滴定，应用玻璃棒碰接悬挂的半滴溶液，然后将玻璃棒插入溶液中搅拌。

滴定结束后，滴定管内剩余溶液应弃去，不要倒回原瓶中。随后，洗净滴定管，用蒸馏水充满全管并套上滴定管帽，放到滴定管架上夹好，以备下次使用。

### 2.7.3(2)容量瓶

容量瓶是一种细颈梨形的平底玻璃瓶，带有磨口玻璃塞或塑料塞，颈部刻有环形标线。一般表示在 20℃ 时充满标线溶液体积为一定值，有 25mL，50mL，100mL，250mL，500mL 和 1000mL 等规格。

容量瓶是配制标准溶液或样品溶液时使用的精密量器。正确使用容量瓶应注意以下几点：

#### 1. 容量瓶的检查

(1) 使用容量瓶先检查瓶塞是否漏水：加自来水至刻度标线附近，盖好瓶塞。左手食指按住塞子，其余手指拿住瓶颈标线以上部位。右手指尖托住瓶底边缘，如图 1-40 所示。将瓶倒立 2min，如不漏水，将瓶直立，转瓶塞 180° 后，再倒立 2min，仍不漏水方可使用。

(2) 检查刻度标线距离瓶口是否太近：如果刻度标线离瓶口太近，则不便混匀溶液，不宜使用。

2. 溶液配制 用容量瓶配制标准溶液或样品溶液时，最常用的方法是将准确称量的待溶固体置小烧杯中，用蒸馏水或其他溶剂将固体溶解，然后将溶液定量转移至容量瓶中。转移时，右手拿玻棒，左

手拿烧杯，使烧杯嘴紧靠玻棒。玻棒伸入容量瓶内，把溶液顺玻棒倒入。玻棒的下端应靠在瓶颈内壁，使溶液沿玻棒流入容量瓶中，如图 1-40 所示。溶液流完后，将烧杯轻轻沿玻棒向上提起使附在玻棒和烧杯嘴之间的液滴回到烧杯中（玻棒不要靠在烧杯嘴一边）。然后用洗瓶吹洗玻棒和烧杯三或四次（每次 5~10mL），吹洗的洗液按上述方法完全转入容量瓶中。而后当加蒸馏水稀释至容积的 2/3 处时，用右手食指和中指夹住瓶塞扁头，将容量瓶拿起，向同一方向摇动几周使溶液初步混匀（切勿倒置容量瓶）。当加蒸馏水至标线 1cm 左右，等 1~2min 使附在瓶颈内壁的溶液流下，再用细长滴管滴加蒸馏水恰至刻度标线（勿使滴管接触溶液，视线平视，加水切勿超过刻度标线，若超过应弃去重做）。盖紧瓶塞，将容量瓶倒置，使气泡上升到顶。振摇几次再倒转过来，如此反复倒转摇动，使瓶内溶液充分混合均匀，如图 1-39 所示。

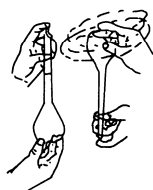


图 1-39 拿容量瓶的方法

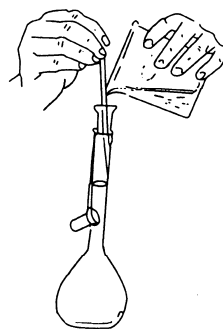


图 1-40 溶液从烧杯转移入容量瓶

### 3. 使用注意事项

- (1) 用容量瓶定容时，溶液温度应和瓶上标示的温度相一致。
- (2) 容量瓶同量筒、量杯、吸量管和滴定管一样不得在烘箱中烘烤，也不能在电炉上加热，否则会在刻度标线处断裂。如需要干燥的容量瓶，可将容量瓶洗净，用无水乙醇等有机溶剂润洗后晾干或用电吹风冷风吹干。
- (3) 容量瓶配套的塞子应挂在瓶颈上，以免沾污、丢失或打碎。
- (4) 不能用容量瓶长期存放配好的溶液。溶液若需保存，应储于试剂瓶中。
- (5) 容量瓶长时间不用时，瓶与塞之间应垫一小纸片。

### 2.7.3(3)移液管和吸量管

移液管是准确移取一定体积液体的量器。它的中间有一膨大部分（称为球部），上下两段细长，见表 I-I。上端刻有环形标线，球部标有容积和温度。常用的移液管有 10mL，20mL，25mL，50mL 等多种规格。

吸量管是具有分刻度的玻璃管，又称刻度移液管。常用的吸量管有 1mL，2mL，5mL，10mL 等。用它可以吸取标示范围内所需任意体积的溶液，但准确度不如移液管。

#### 1. 移液管和吸量管使用前的准备工作

- (1) 洗涤：移液管或吸量管的洗涤应达到管内壁和其下部的内壁不挂水珠。

先用水洗，若达不到洗涤要求时，将移液管插入洗液中，用洗耳球慢慢吸取洗液至管内容积 1/3 处，用食指按住管口把管横过来，转动移液管，使洗液布满全管。稍停片刻将洗液放回原瓶。如果内壁沾污严重，可把移液管放在高型玻璃筒或量筒中用洗液浸泡 20min 左右（或数小时），然后用自来水冲洗、蒸馏水润洗两或三次，润洗的水从管尖放出，最后用洗瓶吹洗管的外壁。

- (2) 润洗：为保证移取的溶液浓度不变，先用滤纸将移液管尖嘴内外的水吸净，然后用少量被移取的溶液润洗三次（每次 8~10mL），并注意勿使移液管中润洗的溶液流回原溶液中。

#### 2. 移液操作

用右手大拇指和中指拿住移液管标线的上方，将移液管的下端伸入被移取溶液液面下 1~2cm 深处。伸入太浅，会产生空吸现象；太深又会使管外壁新附溶液过多，影响所量体积的准确性。左手将洗耳球捏瘪把尖嘴对准移液管口，慢慢放松洗耳球，使溶液吸入管中，如图 1-41 所示。当溶液上升到高于标

线时，迅速移去洗耳球，立即用食指按住管口。取出移液管，用滤纸片除去管外壁附着的溶液，而后使管尖嘴靠在储液瓶内壁上，减轻食指对管口的压力，用拇指和中指转动移液管，使液面逐渐下降，直到溶液弯月面与标线相切时，用食指立即堵紧管口，不让溶液再流出。取出移液管插入接收容器中，移液管垂直、管的尖嘴靠在倾斜（约  $45^\circ$ ）的接收容器内壁上，松开食指，让溶液自由流出，如图 1-42 所示，全部流出后再停顿约 15s，取出移液管。勿将残留在尖嘴末端的溶液吹入接收容器中，因为校准移液管时，没有把这部分体积计算在内。个别移液管上标有“吹”字样的，应把残留在管尖的溶液吹入接收容器中。

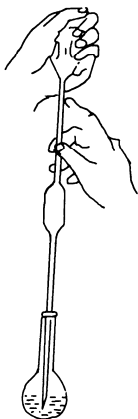


图 1-41 移液管吸液

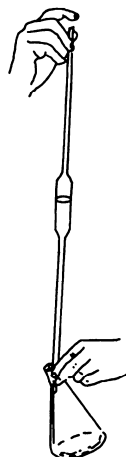


图 1-42 放液体法

吸量管的操作方法同上。使用吸量管时，通常是使液面从吸量管的最高刻度降到某一刻度，两刻度之间的体积差恰好为所需体积。在同一实验中尽可能使用同一吸量管的同一部位。

### 3. 使用注意事项

- (1) 用移液管吸取有毒或强腐蚀性液体时，必须使用洗耳球或抽气装置，切记勿用口吸。
- (2) 保护好移液管和吸量管的尖嘴部分，用完洗好及时放在移液管架上，以免在实验台上滚动打坏。
- (3) 共用移液管实验完毕，立即洗涤干净，要经老师检查后放回原处。

## 2.7.4 量器的选用

在分析实验中，合理选用各种量器是提高分析结果准确度，提高工作质量和效率的重要一环。例如，配制  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液 1L，是近似浓度溶液的制备，只要求 1~2 位有效数字。可用灵敏度较低的台秤（称准至  $\pm 0.1\text{g}$ ）称取 25 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  固体试剂，用 1000mL 的量筒量取蒸馏水配制即可，不必选用容量瓶等量器。而若用直接法配制  $c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液 1L，由于浓度要求准确（4 位有效数字），须选用分析天平称准至  $\pm 0.0001\text{g}$ 。又如，分别量取 2.0mL，4.0mL，6.0mL，8.0mL，10.0mL 标准溶液，作分光光度法的工作曲线，为使所移取的标准溶液的体积准确且标准一致，应选用 1 支 100mL 的吸量管。而若需取 25.00mL 未知浓度的醋酸溶液用 NaOH 标准溶液测定其含量时，则应选用 25mL 的移液管（量准至  $\pm 0.01\text{mL}$ ）按移液管操作要求移取醋酸溶液。用 50mL 的碱式滴定管（量准至  $\pm 0.01\text{mL}$ ）盛 NaOH 标准溶液进行滴定。由上可知，应根据实验准确度的要求，合理地选用相应的量器。该准的地方一定要很准确，可粗放或允许误差大些的地方，用一般量器即可达到准确度的要求。要有明确的“量”的概念。这就是分析实验中应有的“粗、细要分清，松、严有界限”的实事求是的科学态度。

## 2.7.5 量器的校正

量器的容积随温度的不同而有所变化，因此，对要求较高的定量分析实验在实验前要对容量器皿进行校准。

容积的单位用“标准升”表示，即在真空中质量 1kg 的纯水，在  $3.98^\circ\text{C}$  和标准大气压下所占的体积。但规定的  $3.98^\circ\text{C}$  这个温度太低，不实用。常用  $20^\circ\text{C}$  作为标准温度，在此温度下，1kg 纯水在真空

中所占的体积，称为 1 “规定升”，简称为 1 “升”。升的 1/1000 为毫升，它是定量分析的基本单位。我国生产的量器容积均以 20℃ 为标准温度标定的。

校正量器常采用称量法（或衡量法），即称量量器中所容纳（或放出）的水的质量。然后根据该温度下的密度将水的质量换算成标准温度 20℃ 下的体积。不过由于玻璃容器和水的体积都受温度的影响，称量时还受空气浮力的影响，因此校正时必须考虑以下 3 种因素：

1. 水的密度随温度的变化而变化，即水的密度在高于或低于 3.98℃ 时均会小于 1kg/L。
2. 温度的变化对玻璃量器胀缩的影响（但玻璃的膨胀系数很小，约为 0.000025，故影响也较小）。
3. 空气浮力的影响，在空气中称量水的质量因浮力的影响必然小于在真空中的质量。三种因素中，玻璃胀缩影响最小，1000mL 钠玻璃容积，每改变 1℃ 体积变化 0.025mL，即膨胀系数为  $2.5 \times 10^{-5}/\text{℃}$ 。硼硅玻璃体膨胀系数为  $1.0 \times 10^{-5}/\text{℃}$ ，常可忽略。在一定温度下三个因素的校正值是一定的，将其合并为 1 个总的校正值  $\Delta$ 。现将总校正值及其有关数据列于表 1-4 中。

表 1-4 在不同温度下用纯水充满 20℃ 1 L 玻璃容器水的质量

温度 (℃)	总校正值 $\Delta$ (g)	1 L 水质量 (g) 1 000- $\Delta$	温度 (℃)	总校正值 $\Delta$ (g)	1 L 水质量 (g) 1 000- $\Delta$
10	1.61	998.39	22	3.20	996.80
11	1.63	998.32	23	3.40	996.60
12	1.77	998.23	24	3.62	996.38
13	1.86	998.14	25	3.83	996.17
14	1.96	998.04	26	4.07	995.93
15	2.07	997.93	27	4.31	995.69
16	2.20	997.80	28	4.56	995.44
17	2.35	997.65	29	4.82	995.18
18	2.49	997.51	30	5.09	994.91
19	2.66	997.34	31	5.35	994.64
20	2.82	997.18	32	5.66	994.34
21	3.00	997.00	33	5.91	994.06

注：空气中用黄铜砝码称重。

表 1-4 所列数据是经过精确测量而得出的。根据此表可计算任一温度下某一定质量的纯水所占的容积。

前面讲过，量器是以标准温度 20℃ 来标定或校正的，而实际应用时往往不是 20℃。温度变化引起量器容积和液体体积的变化是应该加以校正的。但在某一温度下配制好的溶液，在该温度下使用就不必校正。因为引起的误差在计算时可以抵消。一般说来，精密度在 0.1% 的分析工作中，测量体积的温度差允许  $\pm 20\text{℃}$ ；精密度在 0.2% 时，可允许有  $\pm 5\text{℃}$  的温度差。

### 2.7.5(1)容量瓶和移液管的校正

1. 容量瓶的校正 用水洗净容量瓶，再用少量无水乙醇清洗内壁，倒挂在漏斗架上晾干（不能烘烤）。在天平上称取容量瓶质量（准确到 0.01g），小心倒入与室温平衡的蒸馏水至刻度，用滤纸吸干瓶颈内壁的水后盖好瓶塞，再称其质量，两次质量之差即为水重。根据水温从表 1-4 查出 1L 水的质量（即水的密度），就可求出容量瓶的容积。用钻石笔将新测出的容积标线刻在瓶颈上，供以后使用。

也可根据实验室水温和表 1-4 查出水的密度，计算出该容量瓶应该盛水的质量，再在天平上向容量瓶中小心地注入该质量的水，到达平衡后取下容量瓶，作上新的标记。它标明了容量瓶校正后的容积。该容量瓶便可供分析使用。

2. 移液管的校正 用称量法。即事先准确称量一个具塞的小锥形瓶，用移液管准确移取蒸馏水放入锥形瓶中，塞好塞子后再称质量，两次之差即为水的质量，根据水温和表 1-4 有关数据，计算出移液管的容积。

3. 移液管和容量瓶的相对校正 在实际工作中，移液管和容量瓶是配套使用的。用 25mL 移液管

从 250mL 容量瓶中吸取一次应为 1/10，因此校正方法是：取 25mL 移液管，量取蒸馏水于干燥洁净的 250mL 容量瓶中。量取 10 次后，看水面与原标线是否吻合，如果不吻合，可作上新的标记，作为与该移液管配套使用时的容积。

### 2.7.5(2) 滴定管的校正

将蒸馏水装入已清洗好的 25mL 滴定管中，使其恰好在“0”刻度处。然后按滴定速度把水放入已称量带盖的小锥形瓶中再称量，两次质量差即为水的质量。照此方法，每次以 5.00mL 为一段进行校正。但要注意，每次都必须从 0.00mL 开始放水入小锥形瓶中。根据称得的水质量，查表计算出滴定管中各段体积的真实容积。现将校正 25mL 滴定管的有关数据列于表 1-5。

应用时，只要查表将滴定管的校正值对所用的相应容积予以校正就可以了。

表 1-5 滴定管的校正数据示例

由滴定管放出水的容积 V(mL)	空瓶质量 $m_2(g)$	瓶加水质量 $m_3(g)$	水质量 $m_4(g)$ $m_4=m_3-m_2$	真实容积 V(mL) $V_2=m_4/m_1$	校正值 $\Delta V$ $V_2-V_1$
0.00~5.00	29.20	34.14	4.94	4.96	-0.04
0.00~10.00	29.31	39.31	10.00	10.03	+0.03
0.00~15.00	29.35	44.30	14.95	15.00	0.00
0.00~20.00	29.43	49.39	19.96	20.02	+0.02
0.00~25.00	29.38	54.28	24.90	24.98	-0.02

注：水温 21℃，相应 1mL 水质量 ( $m_1$ ) = 0.99700g。

### 3 物质的制备及基本性质实验

#### 3.1 粗食盐的提纯

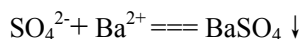
##### 3.1.1 实验目的

1. 掌握提纯粗食盐的基本原理和方法。
2. 学习称量、溶解、沉淀、过滤、蒸发浓缩、结晶等基本操作。
3. 掌握  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  的定性检验方法。

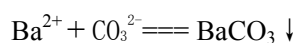
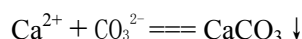
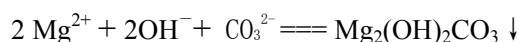
##### 3.1.2 实验原理

氯化钠试剂以及医用氯化钠都是以粗食盐为原料提纯的。粗食盐中通常含有  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  等可溶性的杂质, 还含有泥沙等不溶性的杂质。不溶性的杂质可以通过溶解、过滤的方法除去。可溶性的杂质则可以通过加入适当的化学试剂而除去。除去粗食盐中可溶性杂质( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) 的方法是:

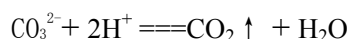
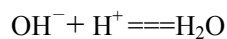
- (1) 在粗食盐溶液中加入稍过量的  $\text{BaCl}_2$  溶液, 将  $\text{SO}_4^{2-}$  转化为  $\text{BaSO}_4$  沉淀后过滤除去。



- (2) 向食盐溶液中加入  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液, 将  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  分别转化为  $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{BaCO}_3$  沉淀后过滤除去。



- (3) 过量的  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液可用稀  $\text{HCl}$  溶液中和, 以除去  $\text{OH}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  离子。



粗食盐中的  $\text{K}^+$  离子与这些沉淀剂不起作用, 仍留在溶液中。由于  $\text{KCl}$  的溶解度比  $\text{NaCl}$  大, 且在粗食盐中的含量较少, 可通过蒸发、浓缩食盐溶液, 使  $\text{NaCl}$  结晶出来, 而  $\text{KCl}$  仍留在母液中, 从而达到提纯氯化钠的目的。

##### 3.1.3 实验用品

###### 1. 仪器

台秤, 铁架台, 酒精灯, 石棉网, 水泵, 吸滤瓶, 布氏漏斗, 漏斗, 蒸发皿, 烧杯(250 mL, 100 mL), 量筒(100 mL, 10 mL), 玻璃棒等。

###### 2. 药品

粗食盐 (固体),  $\text{HCl}$ (2 mol·L<sup>-1</sup>),  $\text{NaOH}$ (2 mol·L<sup>-1</sup>),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1 mol·L<sup>-1</sup>), pH 试纸,  $\text{BaCl}_2$ (1 mol·L<sup>-1</sup>),  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (饱和), 酒精 65%, 镁试剂。

##### 3.1.4 实验内容

###### 1. 粗食盐的溶解

用台天平称取 5.0 g 粗食盐放入 100 mL 烧杯中，加 25 mL 蒸馏水，加热搅拌使大部分固体溶解，剩下少量不溶的泥沙等杂质。

## 2. 除去 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子

边加热边搅拌边滴加 1 mL  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{BaCl}_2$  溶液，继续加热使  $\text{BaSO}_4$  沉淀完全。2~4 min 后停止加热。待沉淀下降后，在上层清液滴加  $\text{BaCl}_2$ ，以检验  $\text{SO}_4^{2-}$  是否沉淀完全，如有白色沉淀生成，则需在热溶液中再补加适量的  $\text{BaCl}_2$ ，直至沉淀完全。如没有白色沉淀生成，即可用倾注法过滤。用少量蒸馏水洗涤沉淀 2~3 次，滤液收集在 250 mL 的烧杯中。

## 3. 除去 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Ba}^{2+}$

在滤液中加入 10 滴  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  溶液和 1.5 mL  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。加热至沸，静置片刻。以检验沉淀是否完全。沉淀完全后，用倾注法过滤，滤液收集在 100 mL 的烧杯中。

## 4. 除去 $\text{OH}^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子

往滤液中逐滴加入  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液，充分搅拌，中和到溶液的 pH 值约为 2~3 (用 pH 试纸检验)。

## 5. 浓缩与结晶

将滤液放入蒸发皿中，用小火加热，并不断搅拌，将溶液浓缩至稀糊状 (切勿蒸干!)，停止加热。待溶液冷却后进行减压过滤，并用少量 65% 酒精洗涤晶体，将晶体尽量抽干。然后，把晶体转移至蒸发皿中，用小火烘干。冷却后称量，计算产率。

$$\text{产率} = \frac{\text{精盐质量}(g)}{5.0g} \times 100\%$$

## 6. 产品纯度的检验

取粗食盐和精盐各 0.5 g 放入试管内，分别溶于 5 mL 蒸馏水中，然后各分三等份，盛在六支试管中，分成三组，用对比法比较它们的纯度。

(1)  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的检验 向第一组试管中各滴加 2 滴  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{BaCl}_2$  溶液，观察现象。

(2)  $\text{Ca}^{2+}$  离子的检验 向第二组试管中各滴加 2 滴饱和  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液，观察现象。

(3)  $\text{Mg}^{2+}$  离子的检验 向第三组试管中各滴加  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  溶液，再加入 1 滴镁试剂，观察现象。

### 3.1.5 思考题

1. 在除去  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  时，为什么要先加入  $\text{BaCl}_2$  溶液，然后再加入  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液?
2. 如何检验  $\text{SO}_4^{2-}$  是否沉淀完全?
3. 为什么本实验中除去过量的  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用盐酸，而不用其它强酸?
4. 在蒸发浓缩时，为什么不能将溶液蒸干?

## 3.2 硫酸锌的制备

### 3.2.1 实验目的

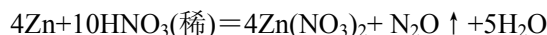
1. 学习由硝酸锌废液制备硫酸锌的方法。
2. 熟悉减压过滤、沉淀洗涤、蒸发、结晶等基本操作。



### 3. 学习产品纯度的检验方法。

#### 3.2.2 实验原理

在刻制印刷锌版时，用稀硝酸腐蚀锌版后常产生大量废液。稀硝酸腐蚀锌版的主要反应为：



该废液中除含有大量的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  外，还含有少量由自来水带进的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等杂质离子。从废液制取  $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  晶体的过程是：先用  $\text{NaOH}$  将  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  转变为  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉淀，然后将沉淀溶解在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中，再进行蒸发、结晶。为了制得较纯的产品，还需除去  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Fe}^{3+}$  等杂质离子。

由于  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  难溶于水，而硝酸盐和大部分氯化物易溶于水，因此用去离子水反复洗涤  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉淀，就可以除去  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  等杂质离子。

在用  $\text{NaOH}$  沉淀  $\text{Zn}^{2+}$  时，杂质  $\text{Fe}^{3+}$  也成为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀，可以在用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶解  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉淀时，调节溶液 pH 值使  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀与  $\text{Zn}^{2+}$  分离。

#### 3.2.3 实验用品

##### 1. 仪器

蒸发皿，烧杯(250 mL, 100 mL)，水泵，量筒(100 mL, 10 mL)，玻璃棒，布氏漏斗，吸滤瓶，酒精灯，漏斗，石棉网，铁架台，台秤等。

##### 2. 药品

$\text{NaOH}$  ( $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，浓)， $\text{AgNO}_3$ ， $\text{FeSO}_4$  晶体， $\text{HCl}$  ( $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{KSCN}$  ( $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，含硝酸锌的废液，pH 试纸。

#### 3.2.4 实验内容

##### 1. 硫酸锌的制备

在烧杯中加入 100mL 含硝酸锌的废液，在不断搅动下，慢慢加入  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$  溶液。用 pH 试纸检验溶液的 pH 值，直到溶液的 pH 值等于 8 为止。此时大部分  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  已转变为  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉淀。

减压过滤，将布氏漏斗上的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉淀转移至烧杯中，加入约 100mL 去离子水，搅匀，再减压过滤，并用少量去离子水洗涤烧杯，洗涤液也一起倒入布氏漏斗中抽滤。再用同样方法洗涤沉淀两次。

将洗净的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉淀放入洁净的烧杯中，在不断搅动下，逐滴加入  $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ，直至溶液的 pH 等于 4。加热煮沸，使  $\text{Fe}^{3+}$  沉淀完全。趁热过滤，弃去沉淀，滤液即为  $\text{ZnSO}_4$  溶液。

将滤液倒入洁净的蒸发皿中，加入数滴  $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ，使溶液的 pH 值约为 2。然后，在石棉网上用小火加热，蒸发浓缩至液面出现晶膜时，停止加热。冷却后进行减压过滤，尽量抽干。取出  $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  晶体，再用滤纸吸干，称出产品的质量。

##### 2. 产品纯度的检验

取 0.5g 产品用 10mL 去离子水溶解，然后分装在三支试管中。另取三支试管，分别装入 2mL 硝酸锌废液，分成三组，用对比法检验产品的纯度。

###### (1) $\text{Cl}^-$ 的检验

向第一组试管中各加入  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$  溶液 1~2 滴，观察两支试管，是否都有白色  $\text{AgCl}$  沉淀生成。

#### (2) $\text{NO}_3^-$ 的检验

向第二组试管中各加入  $\text{FeSO}_4$  晶体少许，然后将试管斜持，小心沿管壁加入浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  约 1mL（注意：不要摇动试管），静置片刻，观察在溶液分界面处是否有棕色环形成。

#### (3) $\text{Fe}^{3+}$ 的检验

向第三组试管中各加入 2~3 滴  $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  酸化，然后分别加入  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KSCN}$  溶液数滴。观察两支试管，是否都有红色出现。

### 3.2.5 思考题

1. 加热进行蒸发浓缩时为什么要用小火？蒸发浓缩到什么时候才可停止加热？
2. 蒸发浓缩时为什么要将溶液的 pH 值调至约为 2？

## 3.3 电解质溶液

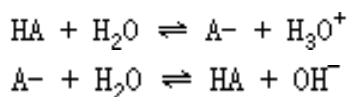
### 3.3.1 实验目的

1. 加深对解离平衡、同离子效应等概念的理解。
2. 学习缓冲溶液的配制方法并了解其缓冲作用。
3. 了解难溶电解质的多相解离平衡及溶度积规则。
4. 学习离心机的使用方法，掌握离心分离操作技术。

### 3.3.2 实验原理

#### 1. 酸（碱）解离平衡及其移动

在水溶液中，酸（碱）的解离就是酸（碱）与水之间的质子转移反应。例如弱酸  $\text{HA}$ （弱碱  $\text{A}^-$ ）在水中的解离反应为：



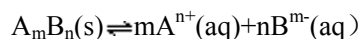
在弱电解质溶液中，加入与该弱电解质具有相同离子的强电解质，可使弱电解质的解离度降低，这种作用叫同离子效应。

弱酸及其共轭碱（例如  $\text{HAc}$  和  $\text{NaAc}$ ）或弱碱及其共轭酸（例如  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ）所组成的溶液，能够抵抗外加少量酸、碱或稀释，其 pH 值基本维持不变，这种溶液叫缓冲溶液。

酸（碱）解离平衡是有条件的相对平衡，当改变浓度、温度等外因条件时，酸碱解离平衡可发生移动。

#### 2. 难溶电解质的多相解离平衡及其移动

对于任一难溶电解质  $\text{A}_m\text{B}_n$ ，在水溶液中的沉淀-溶解平衡可表示为：



这是一种存在于难溶电解质饱和溶液中的多相解离平衡，其平衡常数  $K_{\text{sp}}^\ominus$  为：

$$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{A}_m\text{B}_n) = [\text{c}(\text{A}^{n+})/\text{c}^\ominus]^m \cdot [\text{c}(\text{B}^{m-})/\text{c}^\ominus]^n$$

$K_{\text{sp}}^\ominus$  称为难溶电解质  $\text{A}_m\text{B}_n$  的溶度积。

根据溶度积规则，通过比较溶度积 ( $K_{sp}^{\ominus}$ ) 和离子积 ( $Q$ ) 的相对大小，可以判断沉淀的生成与溶解：

当  $Q > K_{sp}^{\ominus}$  时，溶液为过饱和溶液，有沉淀析出；

当  $Q = K_{sp}^{\ominus}$  时，溶液为饱和溶液，反应处于平衡状态；

当  $Q < K_{sp}^{\ominus}$  时，溶液为不饱和溶液，无沉淀析出或沉淀溶解。

利用溶度积规则，可以控制难溶电解质沉淀的生成、溶解或转化。

### 3.3.3 实验用品

#### 1. 仪器

试管，试管架，试管夹，量筒 (10mL)，烧杯 (50mL, 100mL)，离心机，酒精灯等。

#### 2. 药品

HAc ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，NaAc ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，HCl ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，NaCl ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，AR)， $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，NaOH ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，KI ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{BiCl}_3$  (AR)， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{AgNO}_3$  ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{MgCl}_2$  ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，茜红素 (0.1%)，酚酞 (0.1%)，甲基橙 (0.1%)，pH 试纸。

### 3.3.4 实验内容

#### 1. 同离子效应

(1) 在试管中加入  $1 \text{ mL } 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  和 1 滴酚酞，摇匀，观察溶液的颜色。再加入少量固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，摇荡使其溶解，观察溶液颜色的变化。

(2) 在试管中加入  $1 \text{ mL } 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HAc}$  溶液和 1 滴甲基橙，摇匀，观察溶液的颜色。再加入少量固体 NaAc，摇荡使其溶解，观察溶液颜色的变化。

#### 2. 缓冲溶液

(1) 在两支各盛  $2 \text{ mL}$  蒸馏水的试管中，分别加 1 滴  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$  和  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液，用 pH 试纸测定它们的 pH，并与实验前测定蒸馏水的 pH 相比较，记下 pH 的改变。

(2) 在试管中加入  $3 \text{ mL } 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HAc}$  和  $3 \text{ mL } 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaAc}$ ，配成 HAc-NaAc 缓冲溶液。加数滴茜红素指示剂，混合后观察溶液的颜色。然后把溶液分盛四支试管中，在其中三支试管中分别加入 5 滴  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$  和水，与原配制的缓冲溶液颜色相比较，观察溶液的颜色是否改变。

(3) 自拟实验：配制  $15 \text{ mL pH}=5.0$  的缓冲溶液需要  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HAc}$  溶液和  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaAc}$  溶液各多少毫升？根据计算配制，然后测定 pH，再将溶液分成三份，试验其抗酸、抗碱、抗稀释性。

#### 3. 酸（碱）的解离平衡及其移动

(1) 用 pH 试纸测定浓度为  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  下列各溶液的 pH：

NaCl    $\text{NH}_4\text{Cl}$    NaAc    $\text{Na}_2\text{CO}_3$     $\text{Na}_3\text{PO}_4$     $\text{Na}_2\text{HPO}_4$     $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

(2) 在两支试管中，各加入  $2 \text{ mL}$  蒸馏水和 3 滴  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ，摇匀。将一支试管用小火加热，观察溶液的颜色变化。解释实验现象。

(3) 取一支试管，加入  $2 \text{ mL } 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaAc}$ ，滴入 1 滴酚酞，摇匀，观察溶液的颜色。将溶液分盛在两支试管中，将一支试管用小火加热至沸，比较两支试管中溶液的颜色，解释原因。

(4) 取绿豆大小的一粒固体  $\text{BiCl}_3$  加到盛有 1mL 水的试管中, 有什么现象? 测其 pH。加入  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ , 沉淀是否溶解? 再注入水稀释又有什么现象?

(5) 在装有  $1\text{mL} 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  的试管中, 加入  $1\text{mL} 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 有何现象? 设法证明产物是  $\text{Al}(\text{OH})_3$  而不是  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 。

#### 4. 沉淀的生成和溶解

(1) 在试管中加入  $1\text{mL} 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 再加入  $1\text{mL} 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ , 观察有无沉淀生成?

(2) 取两支试管, 分别加入 5 滴  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CrO}_4$  和 5 滴  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ , 然后各逐滴加入 2 滴  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ , 观察沉淀的生成和颜色。

(3) 在一支离心试管中加入 2 滴  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$  和 2 滴  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ , 加 2mL 蒸馏水稀释。摇匀后再滴加 2 滴  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ , 摇匀, 离心沉降, 观察溶液和沉淀的颜色, 继续滴加  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ , 观察沉淀的颜色。离心沉降, 观察溶液的颜色是否变浅? 根据实验确定先沉淀的是哪一种物质? 与计算相符吗?

(4) 一支试管中加入  $2\text{mL} 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$ , 滴入数滴  $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 观察沉淀的生成。再向此溶液中加入少量固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 振荡, 观察沉淀是否溶解? 解释现象。

(5) 取一支离心试管, 加入 5 滴  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和  $1\text{mL} 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ , 离心分离, 弃去清液, 往沉淀上逐滴加入  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ , 剧烈振荡或搅拌, 观察沉淀颜色的变化, 并解释现象。

(6) 自拟实验, 实现由  $\text{Ag}^+$  到  $\text{AgCl}$  再到  $\text{AgI}$  的转化。写出实验步骤, 观察沉淀颜色的变化。

### 3.3.5 思考题

1. 将下面的两种溶液混合, 是否能形成缓冲溶液? 为什么?

(1)  $10\text{mL} 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸和  $10\text{mL} 0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水;

(2)  $10\text{mL} 0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸和  $10\text{mL} 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水。

2. 同离子效应对难溶电解质的溶解度有何影响?

3. 如何正确配制  $\text{FeCl}_3$  的水溶液?

4. 利用平衡移动原理, 判断下物质是否可溶于盐酸?

$\text{MgCO}_3$     $\text{Ag}_3\text{PO}_4$     $\text{AgCl}$     $\text{CaC}_2\text{O}_4$     $\text{BaSO}_4$

## 3.4 吸附与胶体的性质

### 3.4.1 实验目的

1. 了解溶胶的制备、保护和聚沉的方法。

2. 试验溶胶的光学性质和电学性质。

2. 了解固体吸附剂在溶液中的吸附作用。

### 3.4.2 实验原理

胶体溶液溶胶是一种高度分散的多相体系。它具有很大的表面积和表面能，是热力学不稳定体系。制备胶体溶液通常有两种方法：一是凝聚法，即在一定条件下使分子或离子聚结为胶粒；二是分散法，即将大颗粒的分散质在一定条件下分散为胶粒形成溶胶。

溶胶具有三大特性：丁铎尔效应、布朗运动和电泳，其中常用丁铎尔效应来区别溶胶与真溶液，用电泳来验证胶粒所带的电性。

胶团的双电层结构及溶剂化膜是溶胶暂时稳定的主要原因。若溶胶中加入电解质、加热或加入带异号电荷的溶胶，都会破坏胶团的双电层结构及溶剂化膜，导致溶胶的聚沉，电解质使溶胶聚沉的能力主要取决于与胶粒带相反电荷的离子电荷数，电荷数越大，聚沉能力越强。

在溶胶中加入适量的高分子溶液（如动物胶、蛋白质等），可以增加溶胶的稳定性，这种作用是高分子溶液对溶胶的保护作用。

一种物质自动浓集到另一物质表面上的过程叫吸附。其中有吸附能力的物质称为吸附剂，被吸附的物质称为吸附质。固体吸附剂通常是一些多孔性物质，如活性炭、硅胶。固体吸附剂在溶液中可通过吸附作用来降低自己的表面能。

### 3.4.3 实验用品

#### 1. 仪器

U形电泳仪，直流稳压电源，观察丁铎尔效应装置，普通过滤装置一套，烧杯（100 mL），量筒（10 mL，100 mL）。

#### 2. 药品

HAc（ $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{H}_2\text{S}$ （饱和）， $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ （ $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），NaOH（ $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），NaCl（ $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{KNO}_3$ （ $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{NH}_4\text{Ac}$ （ $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{FeCl}_3$ （2%）， $\text{BaCl}_2$ （ $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ （ $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ （ $0.02\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），酒石酸锶钾（0.5%）， $\text{AlCl}_3$ （ $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），明胶（0.5%），NaCl（ $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），镁试剂， $\text{K}_2\text{SO}_4$ （ $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），品红溶液，硫的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 饱和溶液。

#### 3. 材料

土壤样品，滤纸，活性炭。

### 3.4.4 实验内容

#### 1. 溶胶的制备（保留本实验所得的各种溶胶供下面实验用）

## (1) 凝聚法

①改变溶剂法制备硫溶胶 在盛有 4mL 蒸馏水的试管中, 滴加 4 滴饱和硫的  $C_2H_5OH$  溶液, 边加边振荡试管, 观察所得硫溶胶的颜色。

②利用水解反应制备  $Fe(OH)_3$  溶胶 取 25mL 的蒸馏水于 100mL 烧杯中, 加热煮沸, 逐滴加入 4mL 2%  $FeCl_3$  溶液并不断搅拌, 继续煮沸 1~2 min, 观察溶液颜色的变化。

③利用复分解反应制备  $Sb_2S_3$  溶胶 取 20mL 0.5% 酒石酸锑钾溶液于 100mL 烧杯中, 逐滴加入新配制的饱和  $H_2S$  溶液, 并不断搅拌, 直至溶液变为橙红色为止。

(2)分散法 取 3mL 2%  $FeCl_3$  溶液注入试管中, 加入 1mL  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $K_4[Fe(CN)_6]$  溶液, 用滤纸过滤, 并以少量的蒸馏水洗涤沉淀, 滤波即为普鲁士蓝溶胶。

## 2. 溶胶的性质

(1) 溶胶的光学性质——丁铎尔效应 取前面自制的溶胶, 分别装入试管中, 放入丁铎尔效应的装置中, 观察丁铎尔效应 (图 a), 解释所观察到的现象。

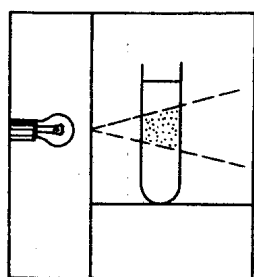


图 a 观察丁铎尔效应的装置

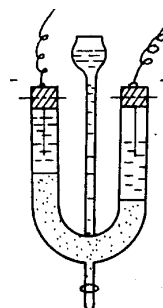


图 b 简单的电泳装置

(2) 溶胶的电学性质——电泳 (演示) 取一个 U 型电泳仪, 将 6~7mL 蒸馏水由中间漏斗注入 U 型管内, 滴加 4 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $KNO_3$  溶液, 然后缓缓地注入  $Fe(OH)_3$  溶胶, 保持溶胶的液面相齐, 在 U 型管的两端, 分别插入电极, 接通电源, 电压调至 30~40V (如图 b)。20min 后, 观察实验现象并解释之。写出  $Fe(OH)_3$  溶胶的胶团结构式。

以同样的方法将新配制的  $Sb_2S_3$  溶胶注入到 U 型管中, 插入电极, 电压调至 110V, 20min 后, 观察现象, 写出  $Sb_2S_3$  溶胶的胶团结构式。

## 3. 溶胶的聚沉及其保护

### (1) 电解质对溶胶的聚沉作用

①取三支试管，各加入 2mL  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  溶胶（自制），分别向各试管中逐滴加入  $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{AlCl}_3$ 、 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{BaCl}_2$  和  $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaCl}$  溶液，边加边振荡，直至出现聚沉现象为止，记录溶胶出现聚沉所需的电解质溶液的滴数，并解释之。

②在三支试管中，各加入 2mL  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶，分别滴加  $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  和  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaCl}$  溶液边加边振荡，直至出现聚沉现象为止，记下溶胶出现聚沉时所需各种电解质溶液的滴数，比较三种电解质的聚沉能力，并解释之。

(2) 加热对溶胶的聚沉作用 取 2mL  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  溶胶于试管中，加热至沸，观察颜色有何变化，静置冷却，观察有何现象，并加以解释。

(3) 异电荷溶胶的相互聚沉 取一支试管，分别加入 1 mL  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶和 1 mL 的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  溶胶混合，振荡试管，观察现象，并加以解释。

### (4) 高分子溶液对溶胶的保护作用

①取两支试管，各加入 2mL  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶及 2 滴 0.5% 的明胶，振荡试管，然后分别滴加  $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液，观察聚沉时所需电解质的量，与前面 3. (1) ②实验进行比较，并加以解释。

②取 2 支试管，各加入  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  溶胶及 2 滴 0.5% 明胶溶液，振荡试管，然后分别逐滴加入  $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{BaCl}_2$  溶液，直至有沉淀出现为止，记录各电解质所需的滴数，与实验步骤 3. (1) ①实验相比较，并加以解释。

## 4. 固体在溶液中的吸附与交换作用

### (1) 吸附作用

在一支试管中加入 10 滴蒸馏水，再加入 1~2 滴品红溶液，此时溶液呈红色，加入少许活性炭，振荡 1~2 min 后，过滤，观察溶液是否还有颜色，并加以解释。

### (2) 交换作用

在两只 100mL 烧杯中，各取土样 2g，一只烧杯中加入 10mL  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶液；另一只烧杯中，加入 10 mL 蒸馏水。用玻璃棒搅拌，使土和溶液充分混合，便于进行交换作用。静置片刻，使土沉下，用过滤法将溶液过滤于一试管中，滤液做以下检验用。

(a)  $\text{Ca}^{2+}$ 离子的检验 各取 5~6 滴上述滤液于两支试管中,加入 2 滴  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HAc 酸化,微热,然后加入 2~4 滴  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液,若有白色沉淀产生,表示土壤中的  $\text{Ca}^{2+}$ 被交换出来。

(b)  $\text{Mg}^{2+}$ 离子的检验 各取 5~6 滴上述滤液于两支试管中,加入 2 滴  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH,若有沉淀生成,观察沉淀的颜色,再加 1~2 滴镁试剂<sup>[1]</sup>,若沉淀变成天蓝色,表示镁离子被交换出来,比较两个实验的现象,并解释之。

### 3.4.5 思考题

1. 由  $\text{FeCl}_3$  溶液制备  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶时,为什么要加热?加热时间能否太长,为什么?
2. 溶胶稳定存在的原因是什么?
3. 怎样使溶胶聚沉?不同电解质对不同溶胶的聚沉作用有何不同?
4. 溶胶产生光学、电学性质的原因是什么?

## 3.5 氧化还原反应

### 3.5.1 实验目的

1. 了解氧化还原反应与电极电位的关系。
2. 了解影响氧化还原反应的因素。
3. 了解原电池装置及其工作原理。
4. 掌握一些常见氧化剂、还原剂的氧化、还原性质。

### 3.5.2 实验原理

#### 1. 氧化还原反应与电极电位

氧化还原反应是电子从还原剂转移到氧化剂的过程。物质得失电子能力的大小或者说氧化、还原能力的强弱,可用其相应电对的电极电位的相对高低来衡量。电极电位越高,其氧化型物质的氧化能力越强,还原型物质的还原能力越弱;电极电位越低,其氧化型物质的氧化能力越弱,还原型物质的还原能力越强。所以,通过比较电极电位,可以判断氧化还原反应进行的方向。即电极电位较高的电对中的氧化型物质氧化电极电位较低的电对中的还原型物质。



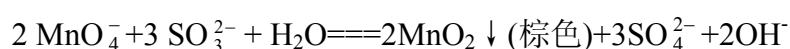
## 2. 介质对氧化还原反应的影响

有些氧化还原反应受介质酸碱性影响很大，如  $\text{KMnO}_4$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的反应：

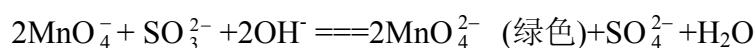
酸性介质中： $\varphi^\ominus (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1.51\text{V}$



中性介质中： $\varphi^\ominus (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = 0.59\text{V}$



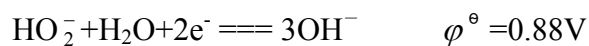
碱性介质中： $\varphi^\ominus (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}) = 0.56\text{V}$



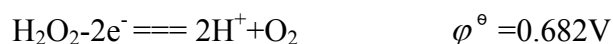
由此可见， $\text{KMnO}_4$  在不同的介质中都可做氧化剂，但氧化能力不同，被还原后的产物也不同。

## 3. 中间价态化合物的氧化、还原性

这类化合物一般既可作氧化剂，又可作还原剂。例如， $\text{H}_2\text{O}_2$  常用作氧化剂，被还原成  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{OH}^-$ ：



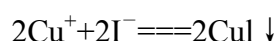
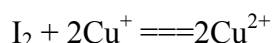
但当遇到强氧化剂如  $\text{MnO}_4^-$ （酸性介质中）时， $\text{H}_2\text{O}_2$  则作为还原剂被氧化而放出氧气：



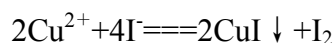
## 4. 浓度对电极电位的影响

根据能斯特方程，任何能引起氧化型或还原型浓度改变的因素，如加入沉淀剂或配位剂等，将导致电极电位的变化，从而对氧化还原反应产生影响。

在氧化还原平衡中，若同时存在有沉淀平衡时，将影响氧化还原电对的电极电位，可能引起氧化还原反应方向的改变。例如  $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)=0.17\text{V}$ ， $\varphi^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)=0.54\text{V}$ ， $\text{I}_2$  是氧化剂，能氧化  $\text{Cu}^+$  为  $\text{Cu}^{2+}$ ，但由于  $\text{Cu}^+$  可与  $\text{I}^-$  形成  $\text{CuI}$  沉淀：



由于  $\text{CuI}$  沉淀的生成，使电对  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  的电极电位升高，此时  $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) > \varphi^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)$ ，上述氧化还原反应逆向进行，即



## 5. 原电池

利用氧化还原反应产生电流的装置叫做原电池。电极电位小的电对构成的电极为负极，电极电位大的电对构成的电极为正极。欲测定某电对的电极电位，可将其与参比电极（电极电位已知、恒定的标准电极）组成原电池，测定原电池的电动势，然后算出待测电对的电极电位值。

### 3.5.3 实验用品

#### 1. 仪器

试管，量筒（100mL，10mL），烧杯（100mL，250mL），表面皿（7cm,9cm），电位差计（万用表）等。

#### 2. 药品

$\text{H}_2\text{SO}_4$ （ $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{CuSO}_4$ （ $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{HNO}_3$ （浓， $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{HCl}$ （浓， $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{FeCl}_3$ （ $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{FeSO}_4$ （ $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{NaOH}$ （ $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{SnCl}_2$ （ $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{KBr}$ （ $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{KMnO}_4$ （ $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{K}_2\text{CrO}_4$ （ $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{Na}_2\text{SO}_3$ （ $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ （ $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{H}_2\text{O}_2$ （10%）， $\text{MnO}_2$ （固体）， $\text{Br}_2$  水（饱和）， $\text{CCl}_4$ ， $\text{I}_2$  水（饱和）， $\text{Zn}$  粒， $\text{KI}$ （ $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{ZnSO}_4$ （ $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （浓），淀粉-KI 试纸，红色石蕊试纸。

### 3.5.4 实验内容

#### 1. 几种常见的氧化还原反应

(1)  $\text{Fe}^{3+}$ 的氧化性与  $\text{Fe}^{2+}$ 的还原性 在试管中加入 5 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$  溶液, 再逐滴加入  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SnCl}_2$ , 边滴边摇动试管, 直到溶液黄色褪去。发生了什么变化?

向上面的无色溶液中滴加 4-5 滴 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 观察溶液颜色的变化。写出离子反应方程式。

(2)  $\text{I}_2$  的氧化性与  $\text{I}^-$  的还原性 在试管中加入 2 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$  溶液, 再加入 2 滴  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  及 1 mL 蒸馏水, 摇匀。然后逐滴加入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$  溶液至溶液变成淡黄色。产物是什么?

在上面的溶液中滴入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液, 至黄色褪去。写出离子方程式。

#### (3) $\text{H}_2\text{O}_2$ 的氧化性和还原性

①氧化性 在试管中加入 2 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$  溶液和 3 滴  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 然后加入 2~3 滴 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液, 观察溶液颜色的变化。再加入 15 滴  $\text{CCl}_4$ , 振荡, 观察  $\text{CCl}_4$  层的颜色, 解释之。

②还原性 在试管中加入 5 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$  溶液和 5 滴  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 然后逐滴加入 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 直至紫色消失。有气泡放出吗? 为什么? 写出离子方程式。

(4)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的氧化性 在试管中加入 2 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液, 再加入 2 滴  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 然后加入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液, 观察溶液由橙变绿。写出反应式。

#### 2. 电极电位与氧化还原反应的关系

(1) 将 10 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$  与 5 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$  在试管中混匀, 然后加入 20 滴  $\text{CCl}_4$ , 振荡后观察  $\text{CCl}_4$  层的颜色。

用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBr}$  代替  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$  溶液, 进行同样实验, 观察现象。

(2) 向试管中加入 1 滴溴水及 5 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$  溶液, 混匀后加入 1 mL  $\text{CCl}_4$ , 振荡后观察  $\text{CCl}_4$  层的颜色。

以  $\text{I}_2$  水代替  $\text{Br}_2$  水进行同样实验, 观察现象。

根据以上四个实验的结果，比较  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}^-$ ;  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}^-$  及  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  三对标准电极电位的高低，说明电极电位与氧化还原反应方向的关系。

### 3. 介质的酸碱性对氧化还原反应的影响

(1) 取三支试管分别加入 1 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$  溶液，在第一支试管中加入 4 滴  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，第二支试管中加入 4 滴  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液，第三支试管中加入 4 滴蒸馏水，然后在三支试管中各加入 4—5 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液，摇匀后观察各试管有何变化。做出结论，写出反应的离子方程式。

(2) 在试管中加入 4 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液，再加入二滴  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液，再加入 10 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液，观察溶液颜色变化，为什么？再继续加入 10 滴  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，观察溶液颜色变化（由黄-橙-绿），写出离子反应方程式。

### 4. 浓度对氧化还原反应的影响

(1) 取少量固体  $\text{MnO}_2$  加入试管中，滴入 5 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液，观察现象。用淀粉-KI 试纸检查是否有  $\text{Cl}_2$  产生。

以浓  $\text{HCl}$  代替  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  进行试验，结果如何？有  $\text{Cl}_2$  产生吗？（此反应宜在通风橱中进行）

(2) 向两支分别装有 2 mL 浓  $\text{HNO}_3$  和 2 mL  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  溶液的试管中各加入一小粒  $\text{Zn}$ ，观察现象，产物有何不同？浓  $\text{HNO}_3$  的还原物可以从气体颜色上判断，稀  $\text{HNO}_3$  的还原产物可以用检验溶液中有无  $\text{NH}_4^+$  的方法来确定：

$\text{NH}_4^+$  的气室法检验 取一小块用水浸湿的红色石蕊试纸贴在 7cm 表面皿的凹心上，备用。用滴管滴 5 滴待检液于 9cm 表面皿的中心，加 5~6 滴  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液，混匀后迅速用贴有湿润石蕊试纸的 7cm 表面皿扣上，构成气室。将此气室放在水浴上微热 2~3 min，若石蕊试纸变蓝或边缘部分微显蓝色，即表示有  $\text{NH}_4^+$  存在。

### 5. 沉淀对氧化还原反应的影响

在试管中加入 10 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$  溶液，再加入 10 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$  溶液。观察沉淀的生成，再加入 15 滴  $\text{CCl}_4$  溶液，充分振荡，观察  $\text{CCl}_4$  层的颜色有何变化。写出反应式。

### 6. 原电池（演示）

(1)在两个 100 mL 烧杯中分别加入 50 mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4$  和 50 mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{ZnSO}_4$  溶液, 然后再分别加入 Cu 片和 Zn 片, 组成两个电极。两烧杯用盐桥联接, 并将 Zn 片和 Cu 片通过导线分别与伏特计的负极和正极相连接, 测量原电池的电动势。

(2) 在  $\text{CuSO}_4$  溶液中加入浓  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  至生成的沉淀完全溶解, 测量原电池的电动势。发生了什么变化? 解释实验现象。

(3) 再在  $\text{ZnSO}_4$  溶液中加入浓  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  至生成的沉淀完全溶解。测量原电池的电动势。发生了什么变化? 解释实验现象。

### 3.5.5 思考题

1. 为什么  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  能氧化浓盐酸中的  $\text{Cl}^-$ , 而不能氧化氯化钠溶液中的  $\text{Cl}^-$ ?
2. 氧化还原反应进行的方向由什么判断, 其影响因素有哪些?
3.  $\text{Fe}^{3+}$  能氧化 I 成  $\text{I}_2$ , 而  $\text{I}_2$  又能使  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  变成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 这两个反应有无矛盾? 为什么?

## 3.6 常见阴、阳离子的分析与鉴定

### 3.6.1 实验目的

1. 熟悉离子检出的基本操作。
2. 学习和掌握常见阴、阳离子的分析与鉴定方法。

### 3.6.2 实验用品

#### 1. 仪器

点滴板, 离心试管, 离心机, 酒精灯, 烧杯, 载玻片, 表面皿, 显微镜等。

#### 2. 药品

$\text{AgNO}_3$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{HCl}$  ( $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{HNO}_3$  ( $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{SnCl}_2$  ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 酒石酸钾钠 ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 二苯硫脲 ( $0.01\%$ ),  $\text{NaOH}$  ( $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 硫脲 ( $2.5\%$ ),  $\text{HAc}$  ( $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 镉试剂 2B ( $0.02\%$ ),  $\text{KOH}$  ( $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{NaAc}$  (饱和),  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{HgCl}_2$  ( $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 铝试剂 ( $0.1\%$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $3\%$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 浓),  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (饱和),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 邻二氮菲 ( $2\%$ ),  $\text{NaBiO}_3$  (s),  $\text{CoCl}_2$  ( $0.02\%$ ),  $\text{NaF}$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 5-Cl-PADAB ( $0.04\%$ ), 丁二酮肟 ( $1\%$ ), 玫瑰红酸钠 ( $0.2\%$ ,  $0.5\%$ ),  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 镁试剂 ( $0.1\%$ ), 乙醇 ( $95\%$ ), 醋酸铀酰锌 (饱和), 醋酸铀酰 ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  ( $3\%$ ),  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 奈斯勒试剂,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (饱和),  $\text{BaCl}_2$  ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{ZnSO}_4$  (饱和),  $\text{FeCl}_3$  ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{OH})_4$  (饱和), 亚硝酰铁氰化钠 ( $3\%$ ),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (s), 对氨基苯磺酸 ( $0.3\%$ ),  $\alpha$ -萘胺 ( $0.1\%$ ),

FeSO<sub>4</sub>(0.5 mol·L<sup>-1</sup>), ZrCl<sub>4</sub>(0.1%), 茜素 S(0.1%), Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>(0.1mol·L<sup>-1</sup>), CCl<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub> 水(饱和), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (0.5mol·L<sup>-1</sup>), KMnO<sub>4</sub> (0.05 mol·L<sup>-1</sup>), NaNO<sub>3</sub> (0.5 mol·L<sup>-1</sup>), KNO<sub>3</sub> (0.5mol·L<sup>-1</sup>), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.5mol·L<sup>-1</sup>), Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.5mol·L<sup>-1</sup>), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.5mol·L<sup>-1</sup>), Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(0.5 mol·L<sup>-1</sup>), Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(0.2mol·L<sup>-1</sup>), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.5mol·L<sup>-1</sup>), Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(0.2mol·L<sup>-1</sup>), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.2mol·L<sup>-1</sup>), Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(0.2mol·L<sup>-1</sup>), FeCl<sub>2</sub> (0.5 mol·L<sup>-1</sup>), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(0.2mol·L<sup>-1</sup>) , NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(0.5mol·L<sup>-1</sup>) , Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(0.5 mol·L<sup>-1</sup>) , Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(0.5mol·L<sup>-1</sup>) , Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(0.5mol·L<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.5mol·L<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(0.5mol·L<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.5mol·L<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>S(0.5mol·L<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (0.5mol·L<sup>-1</sup>), KCN (0.5mol·L<sup>-1</sup>), KSCN (0.5mol·L<sup>-1</sup>), NaCl (0.5mol·L<sup>-1</sup>), KBr (0.5mol·L<sup>-1</sup>), KI(0.5mol·L<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0.5mol·L<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(0.5mol·L<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(0.5mol·L<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(0.5mol·L<sup>-1</sup>). 联苯胺, 丙酮, 戊醇。

### 3.6.3 实验内容

#### 1. 常见阳离子的分析鉴定

##### (1) Ag<sup>+</sup>的鉴定

① 取 2 滴 Ag<sup>+</sup>试液于离心试管中, 加 1 滴 3mol·L<sup>-1</sup>HCl 溶液, 生成白色凝乳状沉淀, 离心分离。在沉淀上加 2 滴 2mol·L<sup>-1</sup>氨水, 沉淀溶解。再逐滴加入 2mol·L<sup>-1</sup>HNO<sub>3</sub> 溶液, 摇动, 又生成白色沉淀, 示有 Ag<sup>+</sup>。

② 取 1 滴 Ag<sup>+</sup>试液(近中性)于离心试管中, 加 1 滴 1mol·L<sup>-1</sup>K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 溶液, 产生砖红色沉淀, 示有 Ag<sup>+</sup>。

##### (2) Hg<sup>2+</sup>的鉴定

取 2 滴 Hg<sup>2+</sup>试液于离心试管中, 加入 1~2 滴 0.5mol·L<sup>-1</sup>SnCl<sub>2</sub> 溶液, 生成白色沉淀, 逐渐变成灰或黑色, 示有 Hg<sup>2+</sup>。

##### (3) Pb<sup>2+</sup>的鉴定

① 取 1 滴 Pb<sup>2+</sup>试液于离心试管中, 加 2 滴 1 mol·L<sup>-1</sup>酒石酸钾钠, 再滴加 6 mol·L<sup>-1</sup>氨水, 调至溶液的 pH 值为 9~11, 加入 0.01%二苯硫脲 4~5 滴, 用力摇动, 如出现红色, 示有 Pb<sup>2+</sup>。

② 取 2 滴 Pb<sup>2+</sup>试液于离心试管中, 加 2 滴 1mol·L<sup>-1</sup>K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 溶液, 如产生黄色沉淀, 在沉淀上滴加数滴 2mol·L<sup>-1</sup>NaOH 溶液, 沉淀溶解, 示有 Pb<sup>2+</sup>。

##### (4) Bi<sup>3+</sup>的鉴定

取 1 滴 Bi<sup>3+</sup> 试液于离心试管中, 加 2 滴 3 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, 再加 1 滴 2.5%硫脲, 生成鲜黄色可溶的配合物, 示有 Bi<sup>3+</sup>。

##### (5) Cu<sup>2+</sup>的鉴定

取 1 滴 Cu<sup>2+</sup>试液于点滴板上, 加一滴 6mol·L<sup>-1</sup>HAc 酸化, 再加 1 滴 0.5 mol·L<sup>-1</sup>K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], 生成红棕色 Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]沉淀, 示有 Cu<sup>2+</sup>。

##### (6) Cd<sup>2+</sup>的鉴定

① 镉试剂 2B 法: 于定量滤纸上加 1 滴 0.02% 镉试剂 2B 溶液, 待干后加 1 滴 Cd<sup>2+</sup>试液(先调至微酸性, 并含少量酒石酸钾钠), 烘干。然后加 1 滴 2 mol·L<sup>-1</sup>KOH 溶液, 斑点成红色, 示有 Cd<sup>2+</sup>。

② 硫氰化汞铵法: 取含 Cd<sup>2+</sup>试液 1 滴于离心试管中, 加饱和 NaAc 使之呈中性或弱酸性。取 1 滴溶液于载玻片上, 加 1 滴 0.1 mol·L<sup>-1</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>4</sub>, 放置数分钟, 在显微镜下观察 CdHg(SCN)<sub>4</sub> 的特殊晶体。

### (7) $\text{Sn}^{2+}$ 的鉴定

取 2 滴  $\text{Sn}^{2+}$ 试液于离心试管中，逐滴加入  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HgCl}_2$  溶液，生成白色沉淀，逐渐变成灰或黑色，示有  $\text{Sn}^{2+}$ 。

### (8) $\text{Al}^{3+}$ 的鉴定

在滤纸上滴加  $\text{Al}^{3+}$ 试液和 0.1%铝试剂各 1 滴，再加 1 滴  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水，生成红色斑点，示有  $\text{Al}^{3+}$ 。

### (9) $\text{Cr}^{3+}$ 的鉴定

① 生成  $\text{PbCrO}_4$ ：取 2 滴  $\text{Cr}^{3+}$ 试液于离心试管中，加 2 滴  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$  和数滴 3% $\text{H}_2\text{O}_2$ ，煮沸，使过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解，若溶液变黄，则可能有  $\text{Cr}^{3+}$ 存在。取此溶液 2 滴，用  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$  酸化，加 2 滴  $\text{Pb}^{2+}$ 试液，生成黄色沉淀，示有  $\text{Cr}^{3+}$ 。

② 生成过铬酸：按上法将  $\text{Cr}^{3+}$ 氧化为  $\text{CrO}_4^{2-}$ ，取 2 滴于另一离心试管中，加入 1 滴  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ，再加 2 滴 3% $\text{H}_2\text{O}_2$ ，3 滴戊醇，摇匀，振荡，若戊醇层显蓝色，示有  $\text{Cr}^{3+}$ 。

### (10) $\text{Fe}^{3+}$ 的鉴定

①  $\text{NH}_4\text{SCN}$  法：取 1 滴  $\text{Fe}^{3+}$ 试液滴在点滴板上，加 2 滴  $\text{NH}_4\text{SCN}$  饱和溶液，生成血红色溶液，示有  $\text{Fe}^{3+}$ 。

②  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 法：取 1 滴  $\text{Fe}^{3+}$ 试液滴在点滴板上，加 1 滴  $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，立即生成深蓝色  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀，示有  $\text{Fe}^{3+}$ 。

### (11) $\text{Fe}^{2+}$ 的鉴定

①  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 法：取 1 滴新配制的  $\text{Fe}^{2+}$ 试液滴在点滴板上，加 2 滴  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，生成深蓝色  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀，示有  $\text{Fe}^{2+}$ 。

② 邻二氮菲法：取 1 滴新配制的  $\text{Fe}^{2+}$ 试液滴在点滴板上，加 2 滴 2%邻二氮菲，溶液呈桔红色，示有  $\text{Fe}^{2+}$ 。

### (12) $\text{Mn}^{2+}$ 的鉴定

取 1 滴  $\text{Mn}^{2+}$ 试液于离心试管中，加 3 滴  $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$  和少许固体  $\text{NaBiO}_3$ ，搅拌或适当水浴加热后离心沉降，溶液显紫红色，示有  $\text{Mn}^{2+}$ 。

### (13) $\text{Zn}^{2+}$ 的鉴定

① 取 2 滴  $\text{Zn}^{2+}$ 试液于离心试管中，加 2 滴  $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$  酸化，再加 2 滴  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  溶液，用玻棒摩擦试管壁，如生成白色沉淀，示有  $\text{Zn}^{2+}$ 。

② 取 1 滴 0.02% $\text{CoCl}_2$ 于点滴板上，加 1 滴  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  溶液，搅动，并无沉淀生成。加 1 滴  $\text{Zn}^{2+}$ 试液，用玻棒摩擦，即生成蓝色沉淀，示有  $\text{Zn}^{2+}$ 。

### (14) $\text{Co}^{2+}$ 的鉴定

① 取 2 滴  $\text{Co}^{2+}$ 试液于离心试管中，加 2 滴饱和  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液和 4 滴丙酮，呈现出蓝色或绿色  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ （取决于  $\text{Co}^{2+}$ 的含量），示有  $\text{Co}^{2+}$ 。

② 4-[(5-氯吡啶)偶氮]-1, 3-二氨基苯法（简称 5-Cl-PADAB 法）：取 1 滴  $\text{Co}^{2+}$ 试液滴在点滴板上，加 1 滴 0.04%5-Cl-PADAB 乙醇溶液和 1 滴  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ ，溶液呈玫瑰红色，示有  $\text{Co}^{2+}$ 。

### (15) $\text{Ni}^{2+}$ 的鉴定

取 1 滴  $\text{Ni}^{2+}$ 试液于离心试管中，加 1 滴  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水，再加 1 滴 1%丁二酮肟，生成鲜红色螯合物沉淀，示有  $\text{Ni}^{2+}$ 。

### (16) Ba<sup>2+</sup>的鉴定

① K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>法: 取 1 滴 Ba<sup>2+</sup>试液于离心试管中, 加 1 滴 2 mol·L<sup>-1</sup>HAc 和 1 滴 1 mol·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 溶液, 生成黄色沉淀, 离心分离, 沉淀上加 2 滴 2 mol·L<sup>-1</sup>NaOH 溶液, 沉淀不溶解, 示有 Ba<sup>2+</sup>。

② 玫瑰红酸钠法: 取 2 滴 Ba<sup>2+</sup>试液于离心试管中, 加 2 滴 0.2%玫瑰红酸钠, 形成红棕色沉淀。加 2 mol·L<sup>-1</sup>HCl 至强酸性, 沉淀变为鲜红色, 示有 Ba<sup>2+</sup>。

### (17) Ca<sup>2+</sup>的鉴定

取 1 滴 Ca<sup>2+</sup>试液于离心试管中, 加 4~5 滴 0.2 mol·L<sup>-1</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液, 再加 2 mol·L<sup>-1</sup>氨水至呈碱性, 在水浴上加热, 生成白色 CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 沉淀, 示有 Ca<sup>2+</sup>。

### (18) Mg<sup>2+</sup>的鉴定

取 1 滴 Mg<sup>2+</sup>试液于点滴板上, 加 1 滴 6 mol·L<sup>-1</sup>NaOH 和 1~2 滴 0.1%镁试剂(对硝基苯偶氮间苯二酚), 生成蓝色沉淀(若 Mg<sup>2+</sup>量少时仅溶液变蓝), 示有 Mg<sup>2+</sup>。

### (19) Na<sup>+</sup>的鉴定

① 醋酸铀酰锌法: 取 1 滴 Na<sup>+</sup>试液于离心试管中, 加 4 滴 95%乙醇和 8 滴醋酸铀酰锌溶液, 用玻棒摩擦管壁, 生成淡黄色晶形沉淀, 示有 Na<sup>+</sup>。

② 显微结晶法: 取 1 滴 Na<sup>+</sup>试液滴在载玻片上, 小心蒸发至干。冷却后加 1 滴醋酸铀酰 UO<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub>, 稍待片刻, 用显微镜观察到淡黄色的四面体或八面体结晶 NaUO<sub>2</sub>(Ac)<sub>3</sub>, 示有 Na<sup>+</sup>。

### (20) K<sup>+</sup>的鉴定

① 四苯硼钠法: 取 1 滴 K<sup>+</sup>试液于离心试管中, 加 2 滴 3% NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 生成白色沉淀 KB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 示有 K<sup>+</sup>。

② 亚硝酸钴钠法: 取 1 滴 K<sup>+</sup>试液于离心试管中, 加入 1 滴 0.1 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>3</sub>Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> 溶液, 产生黄色沉淀 K<sub>3</sub>Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, 示有 K<sup>+</sup>。

### (21) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的鉴定

① 与奈斯勒试剂反应: 取 1 滴 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>试液滴于点滴板上, 加 2 滴奈斯勒试剂, 产生红棕色沉淀(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度小时仅显棕色或黄色), 示有 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。

② 气室法: 在一表面皿中加 2 滴 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>试液和 2 滴 2 mol·L<sup>-1</sup>NaOH 溶液, 很快用另一个贴有 pH 试纸的表面皿盖上, 形成“气室”。将此气室置于水浴上加热, 如 pH 试纸变碱色(pH 值大于 10), 示有 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。

## 2. 常见阴离子的分析鉴定

### (1) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的鉴定

取 5 滴 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>试液于离心试管中, 加入 5 滴 6 mol·L<sup>-1</sup>HCl 溶液, 立即将事先沾有一滴新配制的石灰水或 Ba(OH)<sub>2</sub> 饱和溶液的玻璃棒置于试管口, 如液滴变浑浊, 示有 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>存在。

SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>对 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的检验会有干扰, 因为酸化时产生的 SO<sub>2</sub> 也会使 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液变浑浊, 消除干扰的办法是在酸化前加入 3%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 使它们转化为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 以消除干扰。

### (2) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的鉴定

① 取 1 滴 0.5 mol·L<sup>-1</sup>BaCl<sub>2</sub> 溶液滴于滤纸上, 加 1 滴新配制的 0.5%玫瑰红酸钠溶液, 生成红棕色斑点, 在此斑点上加 1 滴 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>试液, 斑点变成白色, 示有 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>存在。

② 取 3 滴 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>试液于离心试管中, 加 2 滴 6 mol·L<sup>-1</sup>HCl 溶液, 再加 2 滴 0.5 mol·L<sup>-1</sup>BaCl<sub>2</sub>, 析出



BaSO<sub>4</sub>白色沉淀，示有 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>存在。

### (3) SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的鉴定

① 取 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>试液（不含 S<sup>2-</sup>）3滴，用 3mol·L<sup>-1</sup>HCl 中和。取 2滴中性溶液于点滴板上，加 1滴 0.1% 的品红试剂。如溶液很快褪色，示有 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>存在。

② 取 2滴①中的中性溶液于离心试管中，加 1滴 3% Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]、1滴饱和 ZnSO<sub>4</sub>溶液和 1滴 0.1mol·L<sup>-1</sup> K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]溶液，产生红色沉淀，示有 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>存在。

### (4) S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>的鉴定

取 2滴试液滴入离心管中，加入 2滴 2mol·L<sup>-1</sup>HCl 溶液，微热，同时管口盖上用 1滴 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>溶液湿润过的滤纸，滤纸上的斑点变灰绿色，且离心管中有硫磺沉淀或浑浊，示有 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>存在。

### (5) S<sup>2-</sup>的鉴定

① 在离心试管中滴入 2滴试液，加 6mol·L<sup>-1</sup>HCl 溶液使之呈酸性，同时管口盖上用 1滴 Na<sub>2</sub>Pb(OH)<sub>4</sub>湿润过的滤纸，如滤纸变黑，示有 S<sup>2-</sup>存在。

② 取 2滴试液于点滴板上，加 1滴 2mol·L<sup>-1</sup>NaOH 溶液，再加 1滴 3%亚硝酰铁氰化钠溶液，溶液变成紫红色，示有 S<sup>2-</sup>存在。

### (6) SCN<sup>-</sup>的鉴定

① 取 1滴试液于离心试管中，加 1滴 0.5mol·L<sup>-1</sup>FeCl<sub>3</sub>溶液，溶液呈红色，示有 SCN<sup>-</sup>存在。

② 滴加 1滴试液于坩埚中，加 1滴 0.5 mol·L<sup>-1</sup> Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，蒸干。残渣如呈紫色，加几滴丙酮。有机层呈现蓝绿色或绿色，示有 SCN<sup>-</sup>存在。

### (7) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的鉴定

① 棕色环法：取 2滴试液于点滴板上，在溶液中央放一小粒 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 晶体，在晶体上加 2滴浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，若晶体周围形成棕色环，示有 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>存在。

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>有相同的反应，除去 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的方法是：在酸性溶液中加尿素少许，与试液一起在水浴上煮沸至无气泡发生，则可使 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>分解。

② 试液用 HAc 调到 pH=4~5，取此试液 1滴于载玻片上，加 1滴 10%Ba(Ac)<sub>2</sub>溶液，微热。冷却后在显微镜下观察生成的八面体结晶，示有 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>存在。

### (8) NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的鉴定

① 取 1滴试液于点滴板上，加 1滴 2 mol·L<sup>-1</sup>HAc 酸化，再加入 0.3%对氨基苯磺酸及 0.1%α-萘胺各 1滴，立即出现红色，示有 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>存在。

② 取 1滴用 HAc 酸化的试液，加 2滴 2.5%硫脲，再加 2滴 2 mol·L<sup>-1</sup>HCl 及 1滴 0.5 mol·L<sup>-1</sup>FeCl<sub>3</sub>溶液，溶液变为深红色，示有 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>存在。

### (9) CN<sup>-</sup>的鉴定

① 取 1滴试液，加 2 mol·L<sup>-1</sup>NaOH 使之呈强碱性，加 1滴 0.5 mol·L<sup>-1</sup>FeSO<sub>4</sub>溶液，煮沸。加 2滴 2 mol·L<sup>-1</sup>HCl 酸化，再加 1滴 0.5 mol·L<sup>-1</sup>FeCl<sub>3</sub>，生成蓝色沉淀，示有 CN<sup>-</sup>存在。

② 取几滴试液于小试管中，加 1~2滴 1 mol·L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液，立即将预先用等体积 Cu(Ac)<sub>2</sub>和联苯胺试剂湿润的滤纸盖住管口，滤纸上出现蓝色斑点，示有 CN<sup>-</sup>存在。

### (10) F<sup>-</sup>的鉴定

取 1滴锆-茜素 S 试剂（0.1%ZrCl<sub>4</sub>和 0.1%茜素 S 等体积混合，溶液呈紫红色）于滤纸上，在空气中

干燥滤纸，再加 1 滴  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$  湿润，滴加 1 滴中性试液于湿斑上，紫红色湿斑变成黄色，示有 F 存在。

#### (11) $\text{Cl}^-$ 的鉴定

① 在离心试管中加入 2 滴试液和 2 滴  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$  溶液，生成白色  $\text{AgCl}$  沉淀。离心分离，用水洗涤沉淀 1~2 次，加 2~3 滴  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_3\text{AsO}_3$  溶液，生成黄色沉淀，示有  $\text{Cl}^-$  存在。

② 在离心试管中加入 2 滴试液和 2 滴  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$  溶液，生成白色  $\text{AgCl}$  沉淀。离心分离，在沉淀上加 2 滴  $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水，使沉淀溶解。再加 2 滴  $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ ，又有白色沉淀生成，示有  $\text{Cl}^-$  存在。

#### (12) $\text{Br}^-$ 的鉴定

取 2 滴试液于离心试管中，加 2 滴  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，4 滴  $\text{CCl}_4$ ，再滴加 2 滴  $\text{Cl}_2$  水，并振荡试管， $\text{CCl}_4$  层呈红棕色，加过量  $\text{Cl}_2$  水， $\text{CCl}_4$  层颜色变浅黄，示有  $\text{Br}^-$  存在。

#### (13) $\text{I}^-$ 的鉴定

取 4 滴试液于离心试管中，加 2 滴  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，4 滴  $\text{CCl}_4$ ，然后逐滴加入  $\text{Cl}_2$  水，并振荡试管，每加 1 滴  $\text{Cl}_2$  水后注意观察  $\text{CCl}_4$  层。如  $\text{CCl}_4$  层呈紫红色，加过量  $\text{Cl}_2$  水则褪至无色，示有  $\text{I}^-$  存在。

#### (14) $\text{SiO}_3^{2-}$ 的鉴定

在滤纸上加 1 滴试液和 1 滴  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  溶液，再加 1 滴联苯胺醋酸溶液和 1 滴饱和  $\text{NaAc}$  溶液，斑点现蓝色，示有  $\text{SiO}_3^{2-}$  存在。

#### (15) $\text{PO}_4^{3-}$ 的鉴定

① 钼酸铵法：取 3 滴试液于离心试管中，加 5 滴  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ ，再加 6 滴  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  溶液，温热，如有黄色沉淀产生，示有  $\text{PO}_4^{3-}$  存在。

② 镁混合试剂法：取 1 滴试液于点滴板上，加镁混合试剂( $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的混合液) 1 滴，形成白色晶状沉淀  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ 。

$\text{AsO}_4^{3-}$  有干扰。此时若将沉淀溶于  $\text{HAc}$ ，再加 1 滴  $\text{AgNO}_3$ ，得到黄色  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  沉淀，示有  $\text{PO}_4^{3-}$  存在。

#### (16) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的鉴定

取 2 滴试液于离心试管中，加热到  $60\sim 70^\circ\text{C}$ ，加 1 滴  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  和 1 滴  $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$  溶液，混合后  $\text{KMnO}_4$  溶液的紫色褪去，并有  $\text{CO}_2$  气体产生，示有  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  存在。

### 3.6.4 思考题

1. 实验室现有七种试剂，溶液的浓度均适中，只知道它们是： $\text{NaOH}$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{BaCl}_2$ 。不使用其它试剂，你能否把它们区分开来？

2. 在某固体试样中加稀盐酸，观察到有气泡产生，该试样中可能存在哪些阴离子？

3. 某同学对两种混合试液作了分析鉴定，分析结果报告如下，试指出其是否合理：

(1)  $\text{Fe}^{3+}$     $\text{Na}^+$     $\text{Cl}^-$     $\text{I}^-$

(2)  $\text{Na}^+$     $\text{NO}_2^-$     $\text{K}^+$     $\text{I}^-$

4. 用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  鉴定  $\text{Co}^{2+}$  的存在时  $\text{Fe}^{3+}$  会产生干扰，如何消除  $\text{Fe}^{3+}$  的干扰？

## 3.7 纸层析法分离和鉴定某些阳离子

### 3.7.1 实验目的

1. 了解纸层析法分离的原理和操作技术。
2. 学习如何根据组分的不同  $R_f$  值分离鉴别未知试样的组分。

### 3.7.2 实验原理

纸层析法是以滤纸作为载体的层析分离法。固定相为滤纸上吸着的水分(一般滤纸可以吸着约等于本身总量 20%的水分), 流动相为有机试剂, 又称为展开剂。常用的展开剂通常是由有机溶剂、酸和水混合配成的。具体组成决定于分离的对象。在分离过程中, 由于毛细管作用, 展开剂沿着滤纸条向上慢慢扩展, 与滤纸上的固定相相遇。当它经过点放在滤纸上的试液时, 被分离的组分就在两相间不断地进行分配。由于各组分的分配系数不同而移动速度不同。分配系数大的移动速度快, 移动的距离大; 分配系数小的移动速度慢, 移动的距离小, 从而使它们逐个分开。

在纸层析分离中, 各组分在纸上移动的距离通常用比移值 ( $R_f$ ) 来表示:

$$R_f = \frac{\text{原点到层析点中心的距离}}{\text{原点到溶剂前沿的距离}}$$

应用比移值来比较可以消除层析时间的影响, 在一定条件下, 不管层析时间多长, 前沿上升, 斑点也跟着上升, 但它们的比值不变。对于某组分来说, 在一定层析条件下, 比移值是一定的, 因此可以根据比移值进行定性鉴定。

$R_f$  值最小为 0, 即斑点在原地不动; 最大为 1, 即该组分随溶剂扩展到溶剂前沿。从各组分  $R_f$  值之间相差大小可判断彼此能否分离。在一般情况下,  $R_f$  相差 0.02 以上即可以相互分离。当然在几种组分相互分离时, 各  $R_f$  值相差越大, 其分离效果越好。

试样在滤纸上展开以后, 多数情况下是无色的, 无法确定某种组分的位置, 所以要根据物质的特性喷洒适宜的显色剂进行显色, 从而得到色谱图。根据  $R_f$  值及斑点颜色(与已知试样对照)判断溶液中存在何种组分。

### 3.7.3 实验用品

#### 1. 仪器

广口瓶(500mL 两个), 量筒(100mL), 烧杯(50mL 五个, 500mL 一个), 镊子, 点滴板, 30cm × 50cm 搪瓷盘, 喉头喷雾器, 小刷子。

#### 2. 药品

HCl(浓),  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (浓),  $\text{FeCl}_3(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ,  $\text{CoCl}_2(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ,  $\text{NiCl}_2(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ,  $\text{CuCl}_2(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6](0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ , 丙酮, 丁二酮肟。

3 材料: 7.5cm × 11cm 色层滤纸一张, 普通滤纸一张, 毛细管五根。

### 3.7.4 实验内容

#### 1. 准备工作

(1) 在一个 500mL 广口瓶中加入 17mL 丙酮, 2mL 浓 HCl 及 1mL 去离子水, 配制成展开液, 盖好瓶盖。

(2) 在另一个 500mL 广口瓶中放入一个盛浓  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的开口小滴瓶, 盖好广口瓶。

(3) 在长 11cm、宽 7.5cm 的滤纸上, 用铅笔画四条间隔为 1.5cm 的竖线平行于长边, 在纸条上端

1cm 处和下端 2cm 处各画出一条横线，在纸条上端画好的各小方格内标出  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、未知液等五种样品的名称。最后按四条竖线折叠成五棱柱体。

(4)在五个干净、干燥的烧杯中分别滴几滴  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{FeCl}_3$  溶液、 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CoCl}_2$  溶液、 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NiCl}_2$  溶液、 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CuCl}_2$  溶液及未知液（未知液是由前四种溶液中任选几种，以等体积混合而成），再各放入一支毛细管。

## 2. 加样

(1)取一片普通滤纸做练习用。用毛细管吸取溶液后垂直触到滤纸上，当滤纸上形成直径为 0.3~0.5cm 的圆形斑点时，立即提起毛细管。反复练习几次，直到能做出小于或接近直径为 0.5cm 的斑点为止。

(2)按所标明的样品名称，在滤纸下端横线上分别加样，将加样后的滤纸置于通风处晾干。

## 3. 展开

按滤纸上的折痕重新折叠一次。用镊子将滤纸五棱柱体垂直放入盛有展开液的广口瓶中，盖好瓶盖，观察各种离子在滤纸上展开的速度及颜色。当溶剂前沿接近滤纸上端横线时，用镊子将滤纸取出，用铅笔标记出溶剂前沿的位置，然后放入大烧杯中，于通风处晾干。

## 4. 斑点显色

当离子斑点无色或颜色较浅时，常需要加上显色剂，使离子斑点呈现出特征的颜色。以上四种离子可采用下面两种方法显色：

(1)将滤纸置于充满氨气的广口瓶上，5min 后取出滤纸，观察并记录斑点的颜色。其中  $\text{Ni}^{2+}$  的颜色较浅，可用小刷子蘸取丁二酮肟溶液快速涂抹，记录  $\text{Ni}^{2+}$  所形成斑点的颜色。

(2)将滤纸放在搪瓷盘中，用喉头喷雾器向纸上喷洒  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液与  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液的等体积混合液，观察并记录斑点的颜色。

## 5. 确定未知液中含有的离子

观察未知液在纸上形成斑点的数量、颜色和位置，分别与已知离子斑点的颜色、位置相对照，便可以确定未知液中含有哪几种离子。

## 6. $R_f$ 值的测定

用直尺分别测量溶剂移动的距离和离子移动的距离，然后计算出四种离子的  $R_f$  值。

## 7. 实验结果

(1) 展开液的组成（体积分数）：丙酮：HCl（浓）： $\text{H}_2\text{O}$  = \_\_\_\_\_。

(2) 已知离子斑点的颜色和  $R_f$  值。

纸上色谱数据记录与处理

		$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
斑点颜色	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$				
	$\text{NH}_3$ (g)				
展开液移动的距离 b /cm					
离子移动的距离 a /cm					
$R_f = a / b$					

(3) 未知液中含有的离子为\_\_\_\_\_。

### 3.7.5 思考题

1. 纸层析法分离各组分的原理是什么？
2. 本实验中什么做固定相？什么做流动相？
3. 实验中怎样才能得到好的层析谱图？在操作上应注意哪些问题？

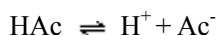
## 3.8 醋酸解离常数的测定

### 3.8.1 实验目的

1. 了解测定弱电解质解离常数的原理和方法。
2. 学会酸度计的使用方法。
3. 学习滴定管和移液管的操作方法。

### 3.8.2 实验原理

醋酸（ $\text{CH}_3\text{COOH}$  或简写为  $\text{HAc}$ ）是弱电解质，在水溶液中存在如下解离平衡：



$$K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} \quad (1)$$

式中， $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{Ac}^-)$ 和 $c(\text{HAc})$ 分别是 $\text{H}^+$ 、 $\text{Ac}^-$ 和 $\text{HAc}$ 的平衡浓度； $K_a$ 为醋酸的解离常数。 $\text{HAc}$ 溶液的总浓度 $c$ 可以用 $\text{NaOH}$ 标准溶液滴定测得。其解离出来的 $\text{H}^+$ 离子浓度，可以用 $\text{pH}$ 计测定 $\text{HAc}$ 溶液的 $\text{pH}$ 值，再根据 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ 关系式计算求得。另外，根据各物质之间的浓度关系，以 $c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-)$ 和 $c(\text{HAc}) = c - c(\text{H}^+)$ ，求出 $c(\text{Ac}^-)$ 、 $c(\text{HAc})$ 后代入公式（1），便可计算出该温度下的 $K_a$ 值。即：

$$K_a = \frac{c(\text{H}^+)^2}{c - c(\text{H}^+)}$$

当 $\alpha < 5\%$ 时

$$K_a = \frac{c(\text{H}^+)^2}{c}$$

醋酸的解离度：

$$\alpha = \frac{c(\text{H}^+)}{c} \times 100\%$$

### 3.8.3 实验用品

#### 1. 仪器

酸度计，温度计，碱式滴定管（50mL），移液管（25mL），吸量管（5 mL），容量瓶（50mL），锥形瓶（250mL），烧杯（50mL）。

#### 2. 药品

$\text{HAc}$ （ $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）， $\text{NaOH}$ （ $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ），酚酞（1%）。

### 3.8.4 实验内容

#### 1. HAc 溶液浓度的标定

用移液管准确移取 25.00mL 浓度约为  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HAc 溶液，置于 250mL 锥形瓶中，加 2~3 滴酚酞作指示剂，用 NaOH 标准溶液滴定至溶液呈粉红色，且 30s 内不褪色，记下所消耗的 NaOH 标准溶液的体积。平行滴定三次。

#### 2. 配制不同浓度的 HAc 溶液

用移液管或吸量管分别取 2.50mL、5.00mL、25.00mL 上述 HAc 溶液于三个 50mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，分别计算出各溶液的准确浓度。

#### 3. 测定 HAc 溶液的 pH 值

取上述三种浓度的 HAc 溶液及未经稀释的 HAc 溶液各 30mL，分别放入四个标有序号的干燥洁净的 50mL 烧杯中，按由稀到浓的顺序在酸度计上测定其 pH 值，计算 HAc 的解离常数和解离度。

### 3.8.5 记录和结果

#### 1. 醋酸浓度的标定

滴定序号		1	2	3
HAc 溶液的用量/mL				
NaOH 标准溶液的浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$				
NaOH 标准溶液的用量/mL				
HAc 溶液的浓度 / $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	测定值			
	平均值			

#### 2. 醋酸解离常数和解离度的测定 (温度 K)

HAc 溶液 编号	$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	pH	$c(\text{H}^+)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$K_{\alpha}$	$\alpha$
1					
2					
3					
4					

### 3.8.6 思考题

1. 总结浓度、温度对弱电解质解离常数以及解离度的影响。
2. 本实验用的小烧杯为什么要烘干？还可以作怎样的处理？
3. 用酸度计测定溶液的 pH 值时应注意哪些问题？

## 3.9 化学反应速率和活化能的测定

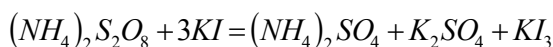
### 3.9.1 实验目的

1. 了解浓度、温度和催化剂对反应速率的影响。

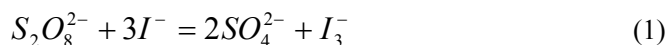
2. 掌握过二硫酸铵与碘化钾反应的速率常数和活化能测定的原理和方法。

### 3.9.2 实验原理

在水溶液中，过二硫酸铵与碘化钾发生如下反应，即



反应的离子方程式为

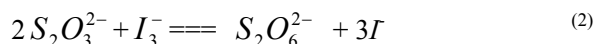


该反应的平均反应速率与反应物物质的量浓度的关系可用下式表示

$$v = \frac{-\Delta c(S_2O_8^{2-})}{\Delta t} \approx kc(S_2O_8^{2-})^m \cdot c(I^-)^n$$

式中， $\Delta c(S_2O_8^{2-})$  为  $S_2O_8^{2-}$  在  $\Delta t$  时间内物质的量浓度的改变值； $c(S_2O_8^{2-})$ 、 $c(I^-)$  分别为两种离子初始物质的量浓度 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )； $k$  为反应速率常数； $m$  和  $n$  为反应级数。

为了能够测定  $\Delta c(S_2O_8^{2-})$ ，在混合  $(NH_4)_2S_2O_8$  和  $KI$  溶液时，同时加入一定体积的已知浓度的  $Na_2S_2O_3$  溶液和作为指示剂的淀粉溶液，这样在反应 (1) 进行的同时，也进行如下的反应



反应 (2) 进行得非常快，几乎瞬间完成，而反应 (1) 则慢得多，所以由反应 (1) 生成的  $I_3^-$  立即与  $S_2O_3^{2-}$  作用生成无色的  $S_2O_6^{2-}$  和  $I^-$ 。因此，在反应开始阶段，看不到碘与淀粉作用而产生的特有的蓝色，但是一旦  $Na_2S_2O_3$  耗尽，反应 (1) 继续生成的微量  $I_3^-$  立即使淀粉溶液显示蓝色。所以蓝色的出现就标志着反应 (2) 的完成。

从反应方程式 (1)、(2) 的计量关系可以看出， $S_2O_8^{2-}$  物质的量浓度减少的量等于  $S_2O_3^{2-}$  物质的量浓度减少量的一半，即

$$\Delta c(S_2O_8^{2-}) = \frac{\Delta c(S_2O_3^{2-})}{2}$$

由于  $S_2O_3^{2-}$  在溶液显示蓝色时已全部耗尽，所以  $\Delta c(S_2O_3^{2-})$  实际上就是反应开始时  $Na_2S_2O_3$  的初始物质的量浓度。因此只要记下从反应开始到溶液出现蓝色所需要的时间，就可以求算反应 (1) 的平

均反应速率  $\frac{-\Delta c(S_2O_8^{2-})}{\Delta t}$ 。

在固定  $c(S_2O_3^{2-})$ ，改变  $c(S_2O_8^{2-})$  和  $c(I^-)$  的条件下进行一系列实验，测得不同条件下的反应速率，就能根据  $v = kc(S_2O_8^{2-})^m \cdot c(I^-)^n$  的关系推出反应的反应级数。

再由下式可进一步求出反应速率常数  $k$  为

$$k = \frac{v}{c(S_2O_8^{2-})^m c(I^-)^n}$$

根据阿仑尼乌斯公式，反应速率常数 k 与反应温度 T 有如下关系

$$\lg k = \frac{-E_a}{2.303 RT} + \lg A$$

式中，Ea 为反应的活化能；R 为气体常数；T 为绝对温度。因此，只要测得不同温度时的 k 值，以 lgk 对 1/T 作图可得一直线，由直线的斜率可求得反应的活化能 Ea,即

$$\text{斜率} = \frac{-E_a}{2.303R}$$

### 3.9.3 实验用品

#### 1. 仪器

烧杯（150mL），大试管，小量筒，恒温水浴锅，秒表，温度计（273~373K）。

#### 2. 药品

KI(0.20mol.L<sup>-1</sup>), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (0.20mol.L<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.010mol.L<sup>-1</sup>) , KNO<sub>3</sub>(0.20mol.L<sup>-1</sup>) ,

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.20 mol.L<sup>-1</sup>), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.020 mol.L<sup>-1</sup>) , 淀粉 (0.2%) , 冰块。

### 3.9.4 实验内容

#### 1. 浓度对反应速率的影响

室温下按表（一）中编号 1 的用量分别量取 KI、淀粉、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液于 150mL 烧杯中，用玻璃棒搅拌均匀。再量取 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液，迅速加到烧杯中，同时按动秒表，立即用玻璃棒将溶液搅拌均匀。观察溶液，刚一出现蓝色，立即停止计时。记录反应时间。

表（一）

实验编号		1	2	3	4	5
试剂用量 /mL	0.20 mol.L <sup>-1</sup> KI	20	20	20	10	5
	0.2% 淀粉溶液	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	0.010mol.L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	0.20mol.L <sup>-1</sup> KNO <sub>3</sub>	—	—	—	10	15
	0.20mol.L <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	10	15	—	—
	0.20mol.L <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	20	10	5.0	20	20

用同样方法对编号 2~5 进行实验。为了使溶液的离子强度和总体积保持不变，在实验编号 2~5 中所减



少的 KI 和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  的量分别用  $\text{KNO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液补充。

### 2. 温度对反应速率的影响

按表中实验编号 4 的用量分别加入 KI、淀粉、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  和  $\text{KNO}_3$  溶液于 150mL 烧杯中，搅拌均匀。在一个大试管中加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液，将烧杯和试管中的溶液温度控制在 283K 左右，把试管中的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶迅速倒入烧杯中，搅拌，记录反应时间和温度。

分别在 293K、303K、313K 的条件下重复上述实验，记录反应时间和温度。

### 3. 催化剂对反应速率的影响

按表中实验编号 4 的用量分别加入 KI、淀粉、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  和  $\text{KNO}_3$  溶液于 150mL 烧杯中，再加入 2 滴  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液，搅拌均匀，迅速加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液，搅拌，记录反应时间。

## 3.9.5 数据记录与结果处理

### 1、浓度对反应速率的影响

实验编号		1	2	3	4	5
起始 浓度/ (mol.L <sup>-1</sup> )	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$					
	KI					
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$					
反应时间 $\Delta t$ /s						
速度常数 k						

### 2、温度对反应速率的影响

实验编号	反应温度 T/K	1/T	反应时间 t/s	速率常数 k	lgk
6 (283K)					
7 (293K)					
8 (303K)					
9 (313K)					

### 3、催化剂反应速率的影响

实验编号	加入 0.020 mol.L <sup>-1</sup> $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的滴数	反应时间 t/s
4		
10		

以 lgk 对 1/T 作图可得一直线，由直线的斜率可以求出反应的活化能  $E_a$ 。

## 3.9.6 思考题

1. 总结浓度、温度、催化剂对化学反应速率的影响。
2. 本实验为什么可以由反应溶液出现蓝色的时间长短来计算反应速率？溶液出现蓝色后是否反应就终止了？
3. 实验中， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的用量过多或过少，对实验结果有什么影响？

### 3.10 二氧化碳相对分子质量的测定

#### 3.10.1 实验目的

1. 了解利用气体相对密度法测定二氧化碳相对分子质量的原理和方法。
2. 掌握用启普发生器制备气体以及净化和收集气体的操作技术。
3. 熟悉分析天平的称量操作。

#### 3.10.2 实验原理

根据阿伏伽德罗定律，在同温同压下，同体积的任何气体含有相同数目的分子，即具有相同的物质的量。所以，在同温同压下，只要测定相同体积的两种气体的质量，如果其中一种气体的相对分子质量为已知时，即可求出另一种气体的相对分子质量。本实验是把同体积的二氧化碳与空气（其平均相对分子质量为 29.0）的质量相比，二氧化碳的相对分子质量可根据下式求得：

$$M_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{空气}}} \times 29.0$$

式中： $m_{\text{空气}}$ 、 $m_{\text{CO}_2}$  分别为测得的空气和二氧化碳的质量。

#### 3.10.3 实验用品

##### 1. 仪器

分析天平、启普发生器、台秤、洗气瓶、锥形瓶（200mL）。

##### 2. 药品

HCl(6mol/L)、浓硫酸、 $\text{NaHCO}_3$ (饱和)，大理石（块）。

3. 材料：玻璃棉、玻璃导管、橡胶塞、胶管、橡皮筋。

#### 3.10.4 实验内容

##### 1. 二氧化碳的制备

按图安装好制取二氧化碳的实验装置。在启普发生器中放入大理石，加入  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸。打开活塞，盐酸即从底部上升与大理石作用，产生二氧化碳，产生的气体经过两个洗瓶。瓶 2 内装有饱和  $\text{NaHCO}_3$ ，用于除去混在二氧化碳气体中的氯化氢和其它可溶性杂质。瓶 3 装有浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，用于除去水蒸气。经装有玻璃丝的干燥管，二氧化碳最后经导管放出。

##### 2. 二氧化碳相对分子质量的测定

取一洁净而干燥的 200 mL 锥形瓶，选一个合适的软木塞（或胶塞）塞入瓶口，在塞子上做一记号，以固定塞入瓶口的位置。在分析天平上准确称量“锥形瓶+瓶塞+空气”的质量  $m_1$ （准确到 0.1mg）。

将从启普发生器中产生的二氧化碳气体，经过净化、干燥后导入锥形瓶中。由于二氧化碳气体略重于空气，所以必须把导管插入瓶底。收集二氧化碳气体 2~3min 后，轻轻取出导气管，用塞子塞住瓶口（记住塞子应达到原来塞入瓶口的位置），再在分析天平上称量“锥形瓶+瓶塞+二氧化碳”的质量

$m_2$ 。然后重复通二氧化碳气体和称量的操作，直到前后两次称量的质量相差不大于 2mg。这时可以认为瓶内的空气已完全被二氧化碳所取代。

最后，往锥形瓶中加入水，将瓶塞塞入至原来的位置，用吸水纸擦干瓶外各处的水，在台秤上称其质量  $m_3$ （准确到 0.1g）。

### 3.10.5 数据记录与结果处理

二氧化碳相对分子质量测定数据记录与结果处理

项 目	数据记录与处理
室温/ $^{\circ}\text{C}$	
大气压/Pa	
(锥形瓶+塞子+空气)的质量 $m_1/\text{g}$	
(锥形瓶+塞子+ $\text{CO}_2$ ) 的质量 $m_2/\text{g}$	
(锥形瓶+塞子+水) 的质量 $m_3/\text{g}$	
锥形瓶的容积 $V = \frac{m_3 - m_1}{1.00} / \text{mL}$	
锥形瓶内空气的质量 $m_{\text{空气}}/\text{g}$	
$\text{CO}_2$ 气体的质量 $m_{\text{CO}_2}/\text{g}$	
$\text{CO}_2$ 的相对分子质量 $M_{\text{CO}_2}$	
相对误差/ %	

### 3.10.6 思考题

1. 用启普发生器制取  $\text{CO}_2$  时，为什么产生的气体要通过  $\text{NaHCO}_3$  溶液和浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，顺序能否颠倒？
2. 如何判断锥形瓶中已充满  $\text{CO}_2$ ？
3. 下列因素对实验结果有何影响？
  - ① 锥形瓶中空气未完全被  $\text{CO}_2$  赶净；
  - ② 盛  $\text{CO}_2$  的锥形瓶的塞子位置不固定；
  - ③ 启普发生器制备出的  $\text{CO}_2$  净化不彻底。

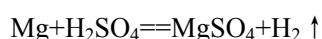
## 3.11 摩尔气体常数的测定

### 3.11.1 实验目的

1. 了解置换法测定摩尔气体常数的原理和方法。
2. 掌握理想气体状态方程和气体分压定律的应用。
3. 学习测量气体体积的操作技术。

### 3.11.2 实验原理

活泼金属镁与稀硫酸反应，置换出氢气 ( $\text{H}_2$ )，即



准确称取一定质量的金属镁，使其与过量的稀硫酸作用，在一定温度和压力下测定被置换出来的氢

气的体积，由理想气体状态方程式即可算出摩尔气体常数  $R$ ，即

$$R = \frac{p(H_2) \cdot V(H_2)}{n(H_2) \cdot T}$$

式中  $p(H_2)$  为氢气的分压； $n(H_2)$  为一定质量的金属镁置换出的氢气的物质的量。

### 3.11.3 实验用品

#### 1. 仪器

分析天平，气压计，量气管（50mL）或碱式滴定管（50mL），铁架台，滴定管夹，长颈漏斗，橡皮管，试管（25mL），铁圈。

#### 2. 药品

金属镁条，硫酸（ $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）。

### 3.11.4 实验内容

#### 1. 安装测定装置

按图所示装配好仪器。打开试管的胶塞，由漏斗往量气管内装水至略低于刻度“0”的位置。上下移动漏斗，以赶尽胶管和量气管内的气泡，然后将试管的塞子塞紧。

#### 2. 检查装置的气密性

把漏斗下移一段距离，固定在铁圈上。如果量气管内液面只在初始时稍有下降，以后维持不变（观察 3~5min），即表明装置不漏气。如液面不断下降，表明装置漏气，应检查各接口处是否严密，直至确保不漏气为止，再把漏斗移至原来的位置。

#### 3. 样品称量

在分析天平上准确称取三份已擦去表面氧化膜的镁条，每份质量为 0.030~0.035g（准确至 0.0001g）。

#### 4. 测定

取下试管，用一长颈漏斗往试管注入 6~8mL  $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫酸（取出漏斗时切勿使酸液沾湿试管壁）。稍倾斜试管，把镁条用水稍微润湿后贴于管壁内，确保镁条不与酸液接触。然后将试管的塞子塞紧，检查量气管内液面是否处于“0”刻度以下，再次检查装置气密性。如果不漏气，上下移动漏斗，使其水面与量气管水面保持同一水平，记下量气管液面的读数。

将试管底部略为抬高，使镁条与稀硫酸接触，这时反应产生的氢气进入量气管中，管中的水被压入漏斗内。为避免量气管内压力过大，可适当下移漏斗，使两管液面大体保持同一水平。

反应完毕后，待试管冷至室温后，使漏斗与量气管内液面处于同一水平，记下量气管液面的读数。2~3min 后，再记录量气管液面的读数，直至 2 次读数一致，即表明管内气体温度已与室温相同。

记录室内温度和大气压，从附录中查出该温度下水的饱和蒸气压。

### 3.11.5 数据记录与结果处理

列出所有测量及运算数据，算出摩尔气体常数  $R$  和百分误差，并记录于下表中。分析产生误差的主要原因。

摩尔气体常数实验数据记录与处理

实验序号	1	2	3

项 目			
实验时温度 T/K			
实验时大气压力 p/Pa			
镁条质量 m/g			
反应前量气管液面读数 V <sub>1</sub> /mL			
反应后量气管液面读数 V <sub>2</sub> /mL			
氢气的体积 V(H <sub>2</sub> )/mL			
T(k)时水的饱和蒸气压 p/Pa			
氢气的物质的量 n(H <sub>2</sub> )			
摩尔气体常数 R			
相对误差 /%			

### 3.11.6 思考题

1. 检查实验装置是否漏气的操作原理是什么？
2. 读取量气管液面的读数时，为什么要使量气管和漏斗中的液面处于同一水平？
3. 量气管内的气压是否就是氢气的压力？为什么？
4. 稀硫酸的浓度和用量是否必须准确？
5. 如果没有擦净镁条表面的氧化膜，对实验结果有什么影响？

## 3.12 硫酸钙溶度积的测定

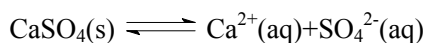
### 3.12.1 实验目的

1. 学习离子交换法测定硫酸钙溶度积的原理和方法。
2. 了解离子交换树脂的处理和使用方法。
3. 熟悉酸度计的使用方法。

### 3.12.2 实验原理

难溶电解质溶度积的测定，实际上是要测定难溶电解质的饱和溶液中相关离子的浓度。常用的方法有目视比色法、分光光度法、电导法、离子交换法等。本实验采用离子交换法。

在硫酸钙的饱和溶液中，存在下列平衡：



其溶度积为：

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CaSO}_4) = [\text{c}(\text{Ca}^{2+}) / \text{c}^{\ominus}][\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) / \text{c}^{\ominus}]$$

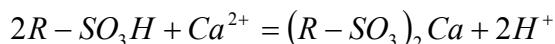
简写为

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

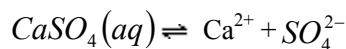
利用离子交换树脂与硫酸钙的饱和溶液进行离子交换，来测定室温下硫酸钙的溶解度，从而求出其溶度积。

离子交换树脂是分子中含有活性基团而能与其他物质进行离子交换的高分子化合物，含有酸性基团而能与其他物质交换阳离子的称为阳离子交换树脂；含有碱性基团而能与其他物质交换阴离子的称为阴

离子交换树脂。本实验采用强酸型阳离子交换树脂交换硫酸钙饱和溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$ 。反应如下：



在硫酸钙的饱和溶液中，除了有  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  外，还有以离子对形式存在的硫酸钙，存在下列平衡：



当溶液流经树脂时，由于  $\text{Ca}^{2+}$  被交换，平衡向右移动， $\text{CaSO}_4(\text{aq})$  离解，结果几乎所有的  $\text{Ca}^{2+}$  都被交换为  $\text{H}^+$ ，从流出液中的  $\text{H}^+$  浓度可计算出  $\text{CaSO}_4$  的摩尔溶解度  $y$

$$y = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaSO}_4(\text{aq})] = [\text{H}^+]/2$$

$[\text{H}^+]$  可用酸度计测定，从而计算出硫酸钙的溶度积。

### 3.12.3 实验用品

#### 1. 仪器

离子交换柱，酸度计，容量瓶（100mL），移液管（25 mL），洗耳球，烧杯（50mL），电炉，漏斗。

#### 2. 药品

$\text{CaSO}_4$  (s)，强酸型阳离子交换树脂， $\text{HCl}$  ( $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

### 3.12.4 实验内容

#### 1. 硫酸钙饱和溶液的制备

称取一定量的  $\text{CaSO}_4$  晶体于烧杯中，加入适量经煮沸已除去  $\text{CO}_2$  的去离子水（根据室温下  $\text{CaSO}_4$  的溶解度），加热溶解，冷却至室温后，进行常压过滤（漏斗、滤纸和接受器均应干燥），滤液即为硫酸钙饱和溶液。

#### 2. 装柱

在交换柱底部填入少量玻璃纤维，将阳离子交换树脂（钠型，事先用蒸馏水浸泡 24~48h）和水的糊状物注入交换柱内，用塑料通条赶尽树脂间的气泡，保持液面略高于树脂。

#### 3. 转型

为保证  $\text{Ca}^{2+}$  完全交换成  $\text{H}^+$ ，必须将树脂由钠型完全转变为氢型，否则将使实验结果偏低。用  $130\text{mL} 2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$  以每分钟 30 滴的流速流过离子交换树脂，然后用蒸馏水淋洗树脂，直到流出液呈中性为止。

#### 4. 交换和洗涤

用移液管准确移取 25.00mL  $\text{CaSO}_4$  饱和溶液，放入离子交换柱中。流出液用 100mL 容量瓶承接。控制流出速度为每分钟 20~25 滴，不宜太快。当液面下降到略高于树脂时，加 25mL 蒸馏水洗涤，流速仍为每分钟 20~25 滴。再次用 25mL 蒸馏水继续洗涤时，流速可适当加快，控制在每分钟 40~50 滴。在每次加液体前，液面都应略高于树脂（2~3cm）。继续洗涤，直至流出液的 pH 值接近 7 为止（用 pH 试纸测试）。旋紧螺旋夹，移走容量瓶。

#### 5. 氢离子浓度的测定

向装有流出液的 100mL 容量瓶中加入蒸馏水至刻度，充分摇匀，用酸度计测定溶液的 pH 值，计算  $[\text{H}^+]_{100}$ 。

### 3.12.5 数据记录与处理

### 1. 数据处理

$$[H^+]_{25} = [H^+]_{100} \times (100/25)$$

式中,  $[H^+]_{25}$  为 25mL 溶液完全交换后的  $H^+$  浓度;  $[H^+]_{100}$  为稀释至 100mL 后测得的  $H^+$  浓度。

设  $CaSO_4$  饱和溶液中  $[Ca^{2+}] = C$ , 则  $[SO_4^{2-}] = C$ , 那么:

$$[CaSO_4(aq)] = [H^+]/2 - C$$

令 
$$\frac{[H^+]_{25}}{2} = y$$

由于 
$$K_d^\theta = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4(aq)]}$$

$K_d^\theta$  为离子对解离常数。25°C 时  $K_d^\theta (CaSO_4) = 5.2 \times 10^{-3}$

所以 
$$\frac{c^2}{y - c} = 5.2 \times 10^{-3}$$

即 
$$c^2 + 5.2 \times 10^{-3}c - 5.2 \times 10^{-3}y = 0$$

$$c = \frac{-5.2 \times 10^{-3} + \sqrt{2.7 \times 10^{-5} + 2.08 \times 10^{-2}y}}{2} \quad (\text{负值舍去})$$

$$K_{sp}^\theta (CaSO_4) = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = C^2$$

### 2. 实验结果

将实验数据及结果填入下表:

室温 (K)		硫酸钙的溶解度 $y(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	
通过交换柱的饱和溶液体积(mL)		饱和溶液中的 $[Ca^{2+}] (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	
流出液的 pH 测定值		硫酸钙的溶度积 $K_{sp}^\theta$	
流出液的 $[H^+]_{100}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$		相对误差 (%)	

### 3.12.6 思考题

1. 制备硫酸钙饱和溶液时应注意哪些问题?
2. 在进行离子交换操作时, 如果流出液的流速过快, 会产生什么影响?
3. 为什么交换前与交换洗涤后的流出液都要呈中性?

## 4 定量分析实验

### 4.1 分析天平称量练习

#### 4.1.1 实验目的

1. 进一步熟悉分析天平的结构
2. 练习分析天平的基本操作，做到熟练地使用天平。
3. 学会递减称量法和固定质量称量法。

#### 4.1.2 实验用品

分析天平（电光和电子天平）、台秤、坩埚、称量瓶、烧杯。

氯化钠（固体）。

#### 4.1.3 实验步骤

##### 1. 递减称量法练习

(1) 准备两个干净而干燥的瓷坩埚，编号。先在台称上粗称质量，然后在分析天平上称量，准确称量到 0.1mg。记录坩埚的质量  $m'_1$  和  $m'_2$ （表 13-1）。

(2) 取一干净并干燥的称量瓶，装约 1g 试样，于台称上粗称其质量。再用分析天平准确称量，记录质量为  $m_1$ 。然后用瓶盖轻轻地敲击称量瓶磨口处，将试样倒出 0.2~0.3g 于第一个瓷坩埚内，准确称出称量瓶和剩余试样的质量，记为  $m_2$ 。重复上述操作记录质量为 3

(3) 准确称量两个已装有样品的瓷坩的质量，并记为  $m'_3$ 、 $m'_4$ 。

(4) 结果检验

检验称量瓶的减重是否等于坩埚的增重，即  $m_1 - m_2 = m'_3 - m'_1$ ； $m_2 - m_3 = m'_4 - m'_2$ 。如果不相等，求出称量的绝对差值。要求绝对差不得超过 0.2mg，如果超过则要求重新称量。

表 13-1 称量记录与结果（实例）

项 目	第一份	第二份
称量瓶+试样/g	$m_1 = 16.6839$	$m_2 = 16.3628$
称量瓶+试样（倾出样后）/g	$m_2 = 16.3628$	$m_3 = 16.0113$
称出样/g	$m_4 = m_1 - m_2 = 0.3211$	$m_5 = m_2 - m_3 = 0.3515$
坩埚+称出样/g	$m'_3 = 18.5730$	$m'_4 = 20.2336$
空坩埚/g	$m'_1 = 18.2517$	$m'_2 = 19.8817$
坩埚中试样/g	$m'_5 = m'_3 - m'_1 = 0.3213$	$m'_6 = m'_4 - m'_2 = 0.3519$



偏差/mg

$$|m'_5 - m_4| = 0.2$$

$$|m'_6 - m_5| = 0.4$$

讨论：两份称出样的质量范围都合乎要求，结果较佳。但第二份偏差较大，可能是由于大砝码变动较大而引入的误差。

## 2. 固定质量称量法练习

(1) 在分析天平上准确称出洁净而干燥的表面皿或小烧杯的质量，并记录称量数据；

(2) 在天平右盘加 250 mg 圈码；

(3) 用药勺将氯化钠粉末慢慢加到表面皿的中央，当接近要称量的质量时，可以开启天平，小心地用左手拇指、中指及掌心拿药勺，以食指轻弹药勺柄让勺中的试样以非常缓慢的速度抖入表面皿中。直到天平指示出所需要的数据为止。

## 3. 电子天平的称量练习

取装有适当样品的称量瓶采用递减法称量两份质量在 0.2~0.3g 的样品。

开启电子天平，取一干燥、洁净的小烧杯置于电子天平的托盘中间，按清零键后，向烧杯中逐步加样至 0.2500 g。

### 4.1.4 要求

经过天平练习后，用光电分析天平称量争取达到固定质量称量法称一个试样的时间在 8min 内，递减称量法称一个试样的时间在 12min 内，倾样次数不超过 3 次，连续称两个试样的时间不超过 15min，并做到称出的两份试样的质量均在 0.2~0.3 之间。如果用电子天平称量，称量速度更快。

### 4.1.5 注意事项

1. 分析天平使用中应轻开轻关
2. 不得有药品洒落现象
3. 所称量物品不得直接用手拿取，应使用称量纸包夹；称量过程中也不能将物品放在台面或其它可能污染物品的地方

## 问题讨论

1. 分析化学中常用的称量方法有几种？
2. 什么是递减称量法，它适用于称什么样的物质？
3. 在递减法称量过程中，能否采用药匙加取试样？倒出试样超过范围，能否倒回称量瓶？为什么？

## 4.2 滴定法操作练习

### 4.2.1 实验目的

1. 了解常用玻璃量器的基本知识；

2. 学习、掌握滴定分析常用仪器的洗涤方法和使用方法；

3. 练习滴定分析基本操作和正确判断滴定终点。

#### 4.2.2 实验原理

一定浓度的 HCl 溶液和 NaOH 溶液相互滴定时，所消耗的体积之比  $V(\text{HCl})/V(\text{NaOH})$  应是一定的。在指示剂不变的情况下，改变被滴定溶液的体积，此体积之比应基本不变。借此，可以检验滴定操作技术和判断终点的能力。

滴定终点的判断正确与否是影响滴定分析准确度的重要因素，必须学会正确判断终点以及检验终点的方法。酸碱滴定所用的指示剂大多数是可逆的，这有利于练习判断滴定终点和验证终点。

甲基橙的变色范围是 pH3.1（红）~4.4（黄），pH4.0 附近为橙色。以甲基橙为指示剂，用 NaOH 溶液滴定酸性溶液时，终点颜色变化是由橙变黄；而用 HCl 溶液滴定碱性溶液时，则应以由黄变橙时为终点。判断橙色，对初学者有一定的难度，所以在做滴定练习之前，应先练习判断和验证终点。具体做法是：在锥形瓶中加入约 30mL 水和 1 滴甲基橙指示剂，从碱式滴定管中放出 2~3 滴 NaOH 溶液，观察其黄色；然后用酸式滴定管滴加 HCl 溶液至由黄变橙，如果已滴到红色，再滴加 NaOH 溶液至黄。如此反复滴加 HCl 和 NaOH 溶液，直至能做到加半滴 NaOH 溶液由橙变黄（验证：再加半滴 NaOH 溶液颜色不变，或加半滴 HCl 溶液则变橙），而加半滴 HCl 溶液由黄变橙（验证：再加半滴 HCl 溶液变红，或加半滴 NaOH 溶液能变黄）为止，达到能通过加入半滴溶液而确定终点。熟悉了判断终点的方法后，再按实验内容（4）的步骤进行滴定练习。

酚酞的变色范围为 pH 8.0(无色)~10.0(红色)。在 pH 值为 8.0~9.0 之间，溶液为粉红色。

在以后的各次实验中，每遇到一种新的指示剂，均应先练习能正确地判断终点颜色变化后再开始实验。

#### 4.2.3 试剂

NaOH 溶液 ( $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ): 将 80gNaOH 溶于适量水中，稀释至 1L，移入细口瓶中，盖上橡胶塞，摇匀。

HCl 溶液 ( $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ): 将市售的 HCl ( $\rho=1.15\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 与等体积的水相混合，摇匀后，贮于细口瓶中。此溶液的浓度常以“1+1”或“1: 1”表示。

甲基橙溶液: 0.1%

酚酞溶液: 0.2%，乙醇溶液

#### 4.2.4 实验内容

(1) 洗涤酸式、碱式滴定管及移液管。将酸式滴定管重新涂凡士林油，并检查是否漏水。碱式滴定管的乳胶管如已老化，则更换新的，并检查玻璃珠大小是否合适，是否漏水。

(2) 配制 500ml  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液: 量取约 475mL 水置于细口瓶中，然后加入 25mLNaOH 溶液，盖上橡胶塞，摇匀。

(3) 配制 500mL  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液：量取 490mL 水置于细口瓶中，加入 8mL HCl 溶液，盖上瓶塞，摇匀。

(4) 用 HCl 溶液滴定 NaOH 溶液：在碱式滴定管中装入 NaOH 溶液，排除玻璃珠下部管中的气泡，并将液面调节至 0.00mL 标线。在酸式管中装入 HCl 溶液并调定零点。以  $10\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的流速放出 20.00mL NaOH 溶液至锥形瓶中（或者先快速放出 19.5mL，等待 30s，再继续放到 20.00mL），加 1 滴 MO 指示剂，用 HCl 溶液滴定到由黄变橙，记录所耗 HCl 溶液的体积（读准至 0.01mL）。再放出 2.00mL NaOH 溶液（此时碱式滴定管读数为 22.00mL），继续用 HCl 溶液滴定至橙色，记录滴定终点读数。如此连续滴定五次，得到五组数据，均为累计体积。计算每次滴定的体积比  $[V(\text{HCl})/V(\text{NaOH})]$ ，其相对极差应不超过 0.2%，否则要重新连续滴定五次。

表 用 HCl 溶液滴定 NaOH 溶液

项 目	1	2	3	4	5
$V(\text{NaOH})/\text{mL}$	20.00	22.00	24.00	26.00	28.00
$V(\text{HCl})/\text{mL}$					
$V(\text{HCl})/V(\text{NaOH})$					
$V(\text{HCl})/V(\text{NaOH})$ 平均值 $\bar{x}$					
相对极差 (%)					

(5) 用 NaOH 溶液滴定 HCl 溶液：用 25mL 移液管量取 HCl 溶液置于锥形瓶中，加 2 滴酚酞，然后用 NaOH 溶液滴定至刚出现粉红色，30s 之内不退色即到终点，记录读数。如此滴定 4 次，所耗 NaOH 溶液体积的极差 ( $R$ ) 应不超过 0.04mL。求出 NaOH 溶液体积的平均值，并计算  $V(\text{HCl})/V(\text{NaOH})$ 。

表 用 NaOH 溶液滴定 HCl 溶液

项 目	1	2	3	4
$V(\text{HCl})/\text{mL}$	25.00	25.00	25.00	25.00
$V(\text{NaOH})/\text{mL}$				
$V(\text{NaOH})$ 平均值/mL				
$R/\text{mL}$				
$V(\text{HCl})/V(\text{NaOH})$				

(6) 参照以上表格格式记录及整理实验数据。

#### 4.2.5 说明

本实验所配制的 NaOH 溶液并非标准溶液，仅限于在滴定练习中使用。NaOH 标准溶液的配制方法将在下面实验中学习。

## 问题讨论

1. 玻璃量器洗净的标志是什么？
2. 滴定管和移液管应如何洗涤？使用前应如何处理？锥形瓶使用前是否要干燥？
3. 哪些仪器须用铬酸洗液进行洗涤？是否每次实验前都要用铬酸洗液进行洗涤？使用铬酸洗液时应注意些什么？
4. 移液管排空后遗留在流液口内的少量溶液是否应吹出？
5. HCl 溶液与 NaOH 溶液 ( $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 相互滴定的 pH 突跃范围是多少？如果要求终点误差不超过 0.2%，PP 和 MO 是否都可用作指示剂？实验内容 (4) 和 (5) 中求得的  $V(\text{HCl}) / V(\text{NaOH})$  比值若有明显差别，其原因何在？

## 4.3 酸碱标准溶液浓度的标定

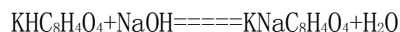
### 4.3.1 目的

1. 进一步练习滴定操作。
2. 学习酸碱溶液浓度的标定方法。

### 4.3.2 原理

标定酸溶液和碱溶液所用的基准物质有多种，本实验中各介绍一种常用的基准物质。

邻苯二甲酸氢钾 ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) 的结构式为 ，其中只有一个可电离的  $\text{H}^+$  离子。与 NaOH 的反应式为：



邻苯二甲酸氢钾用作为基准物的优点是：①易于获得纯品；②不吸湿且易于干燥；③摩尔质量大，称量的相对误差小。常以酚酞为指示剂用基准物邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 标准溶液的浓度。

用无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为基准物标定 HCl 标准溶液的浓度。由于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  易吸收空气中的水分，因此采用市售基准试剂级的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  时应预先于  $180^\circ\text{C}$  下使之充分干燥，并保存于干燥器中，标定时常以甲基橙为指示剂。标定反应为：



NaOH 标准溶液与 HCl 标准溶液的浓度，一般只需标定其中一种，另一种则通过 NaOH 溶液与 HCl 溶液滴定的体积比算出。标定 NaOH 溶液还是标定 HCl 溶液，要视采用何种标准溶液测定何种试样而定。原则上，应标定测定时所采用的标准溶液，标定时的条件与测定时的条件（例如指示剂和被测成分等）应尽可能一致。

### 4.3.3 试剂

1.  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$  标准溶液
2.  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$  标准溶液
3. 邻苯二甲酸氢钾 (AR)
4. 无水碳酸钠 (AR)
5. 甲基橙指示剂
6. 酚酞指示剂

#### 4.3.4 实验步骤

以下标定实验，只选做其中一个。

1.  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液和  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$  溶液的配制：通过计算求出配制  $500\text{mL} 0.1 \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液所需浓盐酸（相对密度 1.19，约  $12\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）的体积。然后，用小量筒量取此量的浓盐酸，加入水中，并稀释成  $500\text{mL}$ ，贮于玻塞细口瓶中，充分摇匀。

同样，通过计算求出配制  $500\text{mL} 0.10.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$  溶液所需的固体  $\text{NaOH}$  的量，在台秤上迅速称出（ $\text{NaOH}$  应置于什么器皿中称？为什么？）置于烧杯中，立即用  $1000\text{mL}$  水溶解，配制成溶液，贮于具橡皮塞的细口瓶中，充分摇匀。

固体氢氧化钠极易吸收空气中的  $\text{CO}_2$  和水分，所以称量必须迅速。市售固体氢氧化钠常因吸收  $\text{CO}_2$  而混有少量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，以致在分析结果中引入误差，因此在要求严格的情况下，配制  $\text{NaOH}$  溶液时必须设法除去  $\text{CO}_3^{2-}$  离子，常用方法有二：

(1) 在台秤上称取一定量固体  $\text{NaOH}$  于烧杯中，用少量水溶解后倒入试剂瓶中，再用水稀释到一定体积（配成所要求浓度的标准溶液），加入  $1\sim 2\text{mL} 200\text{g} \cdot \text{L}^{-1}\text{BaCl}_2$  溶液，摇匀后用橡皮塞塞紧，静置过夜，待沉淀完全沉降后，用虹吸管把清液转入另一试剂瓶中，塞紧，备用。

(2) 饱和的  $\text{NaOH}$  溶液（约  $500\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）具有不溶解  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的性质，所以用固体  $\text{NaOH}$  配制的饱和溶液，其中的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  可以全部沉降下来。在涂蜡的玻璃器皿或塑料容器中先配制饱和的  $\text{NaOH}$  溶液，待溶液澄清后，吸取上层溶液，用新煮沸并冷却的水稀释至一定浓度。

试剂瓶应贴上标签，注明试剂名称，配制日期，使用者姓名，并留一空位以备填入此溶液的准确浓度。在配制溶液后均须立即贴上标签，注意应养成此习惯。

长期使用的  $\text{NaOH}$  标准溶液，最好装入下口瓶中，瓶塞上部最好装一碱石灰管。（为什么？）

2.  $\text{NaOH}$  标准溶液浓度的标定：在分析天平上准确称取 3 份已在  $105\sim 110^\circ\text{C}$  烘过 1h 以上的分析纯的邻苯二甲酸氢钾，每份  $0.4\sim 0.5\text{g}$ （取此量的依据是什么？）。放入  $250\text{mL}$  锥形瓶中，用约  $25\text{mL}$  煮沸后刚刚冷却的水使之溶解（如没有完全溶解，可稍微加热）。冷却后加入 2 滴酚酞指示剂，用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定至呈微红色半分钟内不褪，即为终点。3 份测定的相对平均偏差应小于  $0.2\%$ ，否则应重复测定。

3. HCl 标准溶液浓度的标定：准确称取 1.0~1.5g 已烘干的无水碳酸钠于烧杯中，加水溶解后转入 250mL 容量瓶中并定容至刻度。用移液管移取 25.00mL 配制的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液于 250mL 锥形瓶中，以甲基橙为指示剂，以 0.1mol·L<sup>-1</sup>HCl 标准溶液滴定至溶液由黄色转变为橙色。记下 HCl 标准溶液的耗用量，计算出 HCl 标准溶液的浓度 (C<sub>HCl</sub>)，平行测定三次以上并计算 C<sub>HCl</sub> 的平均值。

#### 4.3.5 记录和计算

1. NaOH (或 HCl) 溶液的标定。
2. HCl (或 NaOH) 标准溶液的浓度。

平行测定次数 记录项目	I	II	III
M (KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )			
V <sub>NaOH</sub>			
c <sub>NaOH</sub>			
$\bar{c}$ <sub>NaOH</sub>			
相对平均偏差			

$$c_{HCl} = \bar{c}_{NaOH} \times \frac{V_{NaOH}}{V_{HCl}} =$$

#### 问题讨论

1. 溶解基准物 KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 或 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 所用水的体积的量取，是否需要准确？为什么？
2. 用于标定的锥形瓶，其内壁是否要预先干燥，为什么？
3. 用邻苯二甲酸氢钾为基准物标定 0.1mol·L<sup>-1</sup>NaOH 溶液时，基准物称取量如何计算？
4. 如何计算以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为基准物标定 0.1mol·L<sup>-1</sup>HCl 溶液的质量？
5. 用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 溶液时，为什么用酚酞作指示剂？而用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为基准物标定 HCl 溶液时，却不用酚酞作指示剂？
6. 如果 NaOH 标准溶液在保存过程中吸收了空气中的 CO<sub>2</sub>，用该标准溶液滴定盐酸，以甲基橙为指示剂，用 NaOH 溶液原来的浓度进行计算会不会引入误差？若用酚酞为指示剂进行滴定，又怎样？
7. 标定 NaOH 溶液，可用 KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 为基准物，也可用 HCl 标准溶液作比较。试比较此两法的优缺点。
8. KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 是否可用作标定 HCl 溶液的基准物？Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 能否用作基准物来标定 NaOH 溶液？

### 4.4 工业碳酸钠总碱量的测定

#### 4.4.1 目的

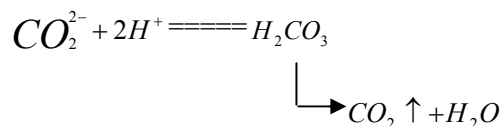
1. 掌握 HCl 标准溶液的配制方法

2. 掌握工业碳酸钠总碱量的测定方法。

2. 强化实验基本操作技术。

#### 4.4.2 原理

用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  基准试剂标定  $\text{HCl}$  溶液以及用  $\text{HCl}$  标准溶液测定工业碳酸钠的总碱量，都是利用下列滴定反应：



反应所生成的  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ，过饱和部分不断分解逸出，其饱和溶液的 pH 值约为 3.9。以甲基橙为指示剂滴定至橙色 (pH $\approx$ 4.0) 为终点，若选用甲基红或者甲基红-溴甲酚绿混合指示剂，则滴定至橙色或暗红色时要停下来煮沸溶液以除去大部分  $\text{CO}_2$ ，冷却后再滴定到红色为终点。本实验采用甲基红-溴甲酚绿混合剂 (目前工业碳酸钠产品标准中亦用这种指示剂)，这种指示剂的变色域很窄，pH5.0 以下为暗红色，pH5.1 为灰绿色，pH5.2 以上为绿色。滴定至暗红色时已接近化学计量点，煮沸 2min 可赶大部分  $\text{CO}_2$ ，溶液又变为绿色，冷却后继续滴定至暗红色为终点。

标定  $\text{HCl}$  溶液时亦采用同样的指示剂。

工业碳酸钠的总碱量以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  计。

#### 4.4.3 试剂

$\text{HCl}$  溶液： $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (即 1+1 或 1: 1)

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  试剂：优级纯，在 27~300 $^\circ\text{C}$  干燥 1h，于保干器中冷却和保存，一周内有效。

甲基红-溴甲酚绿混合指示剂：将 0.2% 甲基红乙醇溶液与 0.1% 溴甲酚绿乙醇溶液 1+3 的体积比进行混合。

甲基橙指示剂：0.1%

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  试剂：优级纯 (药勺专用)

#### 4.4.4 实验步骤

(1) 配制  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HCl}$  溶液 500mL：用 1+1 $\text{HCl}$  溶液进行稀释 1。

(2) 标定  $\text{HCl}$  溶液：准确称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  试剂 0.2~0.3g，置于锥形瓶中，加约 30mL 水溶解，然后加入 4~6 滴混合指示剂，用  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HCl}$  溶液滴定至由绿色变为暗红色。煮沸 2min，用自来水冷却后继续滴定到暗红色为终点，计算  $\text{HCl}$  标准溶液的浓度。

平行标定三次，标定结果的相对极差若不超过 0.3%，则以其平均值为最后结果。如果极差超过上述要求，应重新标定三次。

(3) 试样总碱量的测定：从教师处领取一份工业碳酸钠试样，准确称取 0.3~0.4 三份，分别置于

锥形瓶中，按标定 HCl 溶液时的操作方式进行测定，结果以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的质量分数 (%) 表示。

(4) 如果还有时间，可再称取 2 份  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  试剂或工业碳酸钠试样，改用甲基橙指示剂，直接滴定到由黄变橙为终点。比较两种指示剂的终点颜色变化及测定结果的差异。

### 问题讨论

1.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  基准试剂使用前为什么要在  $270\sim 300^\circ\text{C}$  进行干燥？温度过高或过低对标定 HCl 溶液有何影响？

2. 用两种做法标定 HCl 溶液：①称取一份基准试剂（又叫做称大样），配成溶液后，再取出一定体积溶液进行滴定；②分别称取几份基准试剂（又叫做称小样），溶解后直接进行滴定。这两种做法各有什么优点和缺点？

3. 以甲基橙为指示剂滴定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  时，终点前应不应该煮沸？用混合指示剂时终点前不煮沸行不行？

## 4.5 尿素中氮含量的测定

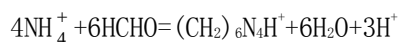
### 4.5.1 实验目的

1. 学习尿素试样测定前的消化方法。
2. 学习以甲醛强化间接法测定尿素中的氮含量的原理和方法。

### 4.5.2 实验原理

尿素  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  经浓硫酸消化后转化为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，过量的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  以甲基红作指示剂，用 NaOH 标准溶液滴定至溶液从红色到黄色。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  为强酸弱碱盐，可用酸碱滴定法测定其含氮量，但由于  $\text{NH}_4^+$  的酸性太弱 ( $K_a=5.6\times 10^{-10}$ )，故不能用 NaOH 标准溶液直接滴定。

甲醛法是基于铵盐与甲醛作用，可定量地生成六次甲基四胺盐和  $\text{H}^+$ ，反应式如下：



由于生成的  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$  ( $K_a=7.1\times 10^{-6}$ ) 和  $\text{H}^+$  可用 NaOH 标准溶液滴定，滴定终点生成的  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  是弱碱，化学计量点时，溶液的 pH 值约为 8.7，应选用酚酞为指示剂，滴定至溶液呈现微红色即为终点。

铵盐与甲醛的反应在室温下进行较慢，加甲醛后，需放置几分钟，使反应进行完全。

### 4.5.3 主要仪器与试剂

1. 仪器：50mL 碱式滴定管，100mL 烧杯，100mL 量筒，电炉，250.00mL 容量瓶，250mL 锥形瓶。
2. 试剂：
  - (1) NaOH 溶液 ( $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
  - (2) 酚酞指示剂 ( $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  乙醇溶液)
  - (3) 甲醛溶液 ( $200\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )



(4) 邻苯二甲酸氢钾 ( $\text{KHC}_8\text{H}_6\text{O}_4$ ) 基准试剂

(5) 尿素试样

#### 4.5.4 实验步骤

##### 1. 甲醛溶液的处理

甲醛中常含有微量的甲酸(甲醛受空气氧化所致),应将其除去,否则会产生误差。处理方法如下:取原装甲醛上层清液于烧杯中用水稀释一倍,加入1~2滴酚酞指示剂,用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液滴定至甲醛溶液呈淡红色。

##### 2. 试样中含氮量的测定

准确称取尿素试样1g左右于100mL干燥的烧杯中,用量筒量取6mL浓硫酸。盖上表面皿,小火加热至无二氧化碳出现,用洗瓶冲洗表面皿和烧杯壁,并用蒸馏水分次洗涤,定量转移至250mL容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

准确移取上述试液25.00mL于250mL锥形瓶中,加2~3甲基红指示剂,用NaOH溶液中和游离酸,先滴加 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液,将试液中和至溶液的颜色稍微变淡,再继续用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 中和至红色变为纯黄色。然后,加入10mL(1+1)甲醛溶液,充分摇匀,放置5min后,加3滴酚酞溶液,用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 标准溶液滴定至溶液由纯黄色变为橙色即为终点。根据所消耗的NaOH标准溶液的体积,计算尿素中N的质量分数。重复三次。

#### 4.5.5 注意事项

甲醛常以白色聚合状态存在(多聚甲醛),是链状聚合体的混合物。甲醛中含少量的聚甲醛不影响测定结果。

#### 问题讨论

1.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 中的含氮量能否用甲醛法测定?
2. 尿素样品中的游离酸是否需要中和?如果中和能否选用酚酞为指示剂?为什么?
3. 中和过量的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,加入NaOH溶液的量是否要准确控制?过量或不足对结果有何影响?加入的碱量是否要记录?
4. 滴定开始,溶液颜色变化为红色→橙色→纯黄色→橙色,是什么指示剂在起作用?

## 4.6 混合碱的测定(双指示剂法)

### 4.6.1 目的要求

1. 了解测定混合碱的原理。

2. 掌握用双指示剂法测定混合碱的方法。

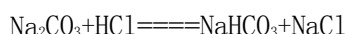
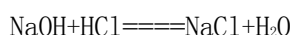
### 4.6.2 实验原理

工业混合碱通常是  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{NaOH}$  或  $\text{NaCO}_3$  与  $\text{NaHCO}_3$  的混合物。常用双指示剂法测定其含量。原理如下：

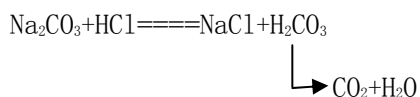
试样若为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{NaOH}$  的混合物。由于  $\text{NaOH}$  为一元强碱，它与强酸  $\text{HCl}$  的滴定反应在水溶液中，是所有酸碱反应中完全程度最高的，突跃范围最大，很容易准确滴定，到达化学计量点  $\text{pH}=7.0$ ，而  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为二元弱碱，分两步解离，其  $K_{b1}^\ominus = 1.79 \times 10^{-4}$ ， $K_{b2}^\ominus = 2.38 \times 10^{-8}$  且  $K_{b1}^\ominus / K_{b2}^\ominus \approx 10^4$ ，由多元碱能被强酸滴定的条件  $cK_b^\ominus \geq 10^{-8}$  及能被分步滴定的条件是  $K_{b1}^\ominus / K_{b2}^\ominus \geq 10^4$  可知， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  第一步和第二步解离产生的  $\text{OH}^-$  均可勉强被分步滴定，有两个突跃。第一化学计量点产物  $\text{NaHCO}_3$  为两性物质，终点时，

$$\text{pH} = -1\text{g} \sqrt{K_{a1}^\ominus \cdot K_{a2}^\ominus} = -1\text{g} \sqrt{\frac{K_w^\ominus}{K_{b2}^\ominus} \cdot \frac{K_w^\ominus}{K_{b1}^\ominus}} = -1\text{g} \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 5.6 \times 10^{-11}} \approx 8.3$$

如果以酚酞为指示剂，在酚酞变色（变色范围  $8.0 \sim 10.0$ ）时， $\text{NaOH}$  被完全滴定，而  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  被滴定至  $\text{NaHCO}_3$ ，滴定反应到达第一化学计量点。设此时用去  $\text{HCl}$  的体积为  $V_1$ （单位为 mL），其滴定反应为：



第一化学计量点后，继续用  $\text{HCl}$  滴定，则滴定反应为：



到达第二化学计量点时产物为  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )，在室温下， $\text{CO}_2$  饱和溶液浓度为  $0.04\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故终点可近似按下式计算：

$$\text{pH} = -1\text{g} \sqrt{cK_{a1}^\ominus} = -1\text{g} \sqrt{0.04 \times 4.2 \times 10^{-7}} \approx 3.9$$

所以在第一计量点后，可加甲基橙（变色范围  $3.1 \sim 4.4$ ）作指示剂，用  $\text{HCl}$  标准溶液继续滴定至溶液由黄色变为橙色。设又消耗的  $\text{HCl}$  标准溶液的体积为  $V_2$ （单位为 mL）。滴定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  所需  $\text{HCl}$  溶液是两次滴定加入的，从理论上讲，两次用量相等。故滴定  $\text{NaOH}$  所消耗的  $\text{HCl}$  溶液的用量为  $(V_1 - V_2)$ 。试样中各组分的含量为：

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \times (V_1 - V_2) \times M(\text{NaOH})}{m_s}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \times V_2 \times M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_s}$$

试样若为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{NaHCO}_3$  的混合物。此时  $V_1 < V_2$ ， $V_1$  仅为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  转化为  $\text{NaHCO}_3$  所需  $\text{HCl}$  溶液用量，

滴定试样中  $\text{NaHCO}_3$  所需  $\text{HCl}$  溶液的用量为  $V_2 - V_1$ 。各组分的含量为

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \times V_1 \times M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_s}$$

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \times (V_2 - V_1) \times M(\text{NaHCO}_3)}{m_s}$$

#### 4.6.3 实验用品

##### 1. 仪器

分析天平	锥形瓶 (250mL)	烧杯 (150mL)
酸式滴定管 (50mL)	容量瓶 (250mL)	移液管 (25mL)

##### 2. 药品

0.2% 酚酞的乙醇溶液	0.1% 甲基橙
0.1 mol · L <sup>-1</sup> $\text{HCl}$ 标准溶液	混合碱样品

#### 4.6.4 实验步骤

准确称取 2.0~2.2 g (准确至 0.1mg) 混合碱样品于 150mL 烧杯中, 加 50mL 蒸馏水溶解, 然后定量转移至 250mL 容量瓶中, 分次用少量蒸馏水洗涤, 洗涤液一并转入容量瓶, 加蒸馏水至刻度, 摇匀。用移液管移取 25.00mL 试液置于锥形瓶中, 加入 2 滴酚酞指示剂, 用  $\text{HCl}$  标准溶液滴定至红色恰好消失<sup>[1]</sup>, 记下  $\text{HCl}$  用量  $V_1$  (mL)。然后加入 2 滴甲基橙, 继续用  $\text{HCl}$  标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙色 (接近终点时应剧烈摇动锥形瓶), 记录又消耗的  $\text{HCl}$  溶液的体积  $V_2$  (mL), 平行测量三次以上。计算混合碱中各组分的含量。

#### 4.6.5 数据处理

混合碱  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$  (或  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ ) 的测定

混合碱样品质量 m/g				
测定序号		1	2	3
第一化学计量点 (酚酞变色)	$\text{HCl}$ 终读数/mL			
	$\text{HCl}$ 初读数/mL			
	$V_1(\text{HCl})$ /mL			
第二化学计量点 (甲基橙变色)	$\text{HCl}$ 终读数/mL			
	$\text{HCl}$ 初读数/mL			
	$V_2(\text{HCl})$ /mL			

混合碱组成				
混合碱中各 组分含量	$\bar{\omega}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$			
	$\bar{\omega}(\text{NaOH 或 NaHCO}_3)$			
平均值	$\bar{\omega}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$			
	$\bar{\omega}(\text{NaOH 或 NaHCO}_3)$			

注释

[1] 在第一滴定终点前, HCl 标准溶液要逐滴加入, 并要不断摇动锥形瓶, 以防溶液局部浓度过大。否则, 一部分  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  会直接被滴成  $\text{CO}_2$ 。

### 问题讨论

1.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  是食用碱主要成分, 其中常含有少量的  $\text{NaHCO}_3$ 。能否用酚酞指示剂, 测定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量?
2. 为什么移液管必须要用所移取溶液润洗, 而锥形瓶则不准用所装溶液润洗?

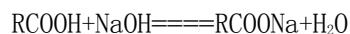
## 4.7 酱油中总酸量(度)和氨基氮的测定

### 4.7.1 目的要求

1. 学习酸度计的使用方法。
2. 掌握电势滴定法测定酱油中总酸量和氨基氮的方法与原理。

### 4.7.2 实验原理

食品的总酸量(度)是指食品中所有酸性成分的总量, 它包括未电离的酸的浓度和已电离的酸的浓度。酱油中含有二十余种有机酸<sup>[1]</sup>, 其含量可借标准碱滴定, 故总酸量(度)又称“可滴定酸量(度)”。由于其中以乳酸含量最高, 故总酸量(度)测定结果通常以乳酸(或乙酸)含量形式表示, 其滴定反应式可表示如下:

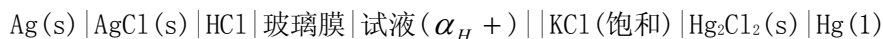


或  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  (乳酸) +  $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

反应产物为弱碱, 溶液  $\text{pH} \approx 8.2$ , 所以只要用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定至  $\text{pH} = 8.2$  时, 即为滴定终点。指示滴定终点的方法很多, 如电势法、比色法及化学法等, 常用的方法是电势法。因为电势法不受氧化剂、还原剂或胶体等的干扰, 也几乎不受色度、浊度的影响, 准确度高, 广泛应用于工农业生产及科学研究等部门。

电势法确定酸碱滴定终点的方法是: 用玻璃电极作指示电极, 饱和甘汞电极作参比电极与待测溶液

(酱油试液) 组成原电池:



在一定条件下, 测得的电池电动势 ( $E$ ) 与试液的 pH 有线性关系:

$$E_{(\text{试})} = K' + 0.0592 \text{ pH(试)} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (1)$$

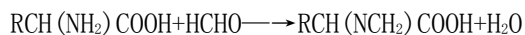
由测得的电池电动势 ( $E$ ) 可计算出待测溶液的 pH。但上式中的  $K'$  值是由内参比电极的电势及难以计算的不对称电势和液接电势所决定的常数, 其值不易求得。因此, 在实际工作中, 用酸度计测定溶液的 pH, 一般先用已知 pH 的标准缓冲溶液校正酸度计 (即“定位”), 然后作相对测量, 以避免涉及  $K'$  值。因为在测量标准溶液时 ( $25^\circ\text{C}$ ):

$$E_{(\text{标})} = K' + 0.0592 \text{ pH(标)} + \frac{E_{(\text{试})} - E_{(\text{标})}}{0.0592}$$

可见, 实际测得试液的 pH(试) 是以标准缓冲溶液为基础的, 为减少测量误差, 校正酸度计时应选用与待测试液的 pH 相接近的标准缓冲溶液 (一般相差应在 3 个 pH 单位以内)。

酸度计校正 (定位) 之后, 只要用 NaOH 标准溶液滴定至酸度计指示 pH=8.2 时, 即可根据 NaOH 的用量计算酱油中总酸量 (度)。

酱油酸具有酸性的羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 和碱性的氨基 ( $-\text{NH}_2$ ), 加入甲醛与  $-\text{NH}_2$  结合, 可以固定氨基的碱性, 使羧基显示出酸性, 用 NaOH 标准溶液滴定后定量, 以酸度计测定终点 (pH=9.2)。本法适用于粮食及其副产品豆饼、麸皮为原料酿造的酱油, 酱油中的氨基氮的测定。反应式如下:



### 4.7.3 实验用品

#### 1. 仪器

酸度计及电极等配件	烧杯 (200 mL)
磁力搅拌器及搅拌磁子	微量碱式滴定管 (10 mL)
量筒 (10 mL, 100 mL)	容量瓶 (100 mL)      移液管 (5 mL, 10 mL)

#### 2. 药品

pH=4.00 的邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液 称取 10.21g 邻苯二甲酸氢钾 ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ , AR), 溶于不含  $\text{CO}_2$  的蒸馏水中, 在容量瓶中稀释至 1L, 摇匀, 贮于塑料瓶中。在精密的测定工作中, 应先将邻苯二甲酸氢钾在  $115 \pm 5^\circ\text{C}$  下烘干 2~3h。

pH=6.86 的标准缓冲溶液 将磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , AR) 与磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , AR) 在  $115 \pm 5^\circ\text{C}$  下烘干 2~3h, 冷却至室温。称取 3.40g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和 3.55g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶于不含  $\text{CO}_2$  的蒸馏水中, 在容量瓶中稀释

至 1L, 混匀, 贮于塑料瓶中。

以上标准缓冲溶液 (温度为 25°C) 一般可以保存 2 个月。但如发现有混浊、发霉等现象时, 不能继续使用。

0.05mol · L<sup>-1</sup>NaOH 标准溶液

40%中性甲醛以百里酚酞作指示剂, 用 NaOH 将 40%甲醛中和至淡蓝色。

#### 4.7.4 操作步骤

1. 按照所用型号酸度计测量 pH 的方法进行操作, 一般操作如下:

(1) 调零 接通电源, 按下电源开关, 仪器预热 10min (参阅 9—2 酸度计), 调节零点。

(2) 定位<sup>[2]</sup> 清洗和安装电极, 用吸水纸将电极上的水滴吸干, 用标准缓冲溶液定位。

2. 总酸量的测定<sup>[3]</sup>

准确吸取酱油 5.00mL, 置于 100mL 容量瓶中, 加水至刻度, 混匀, 吸取 20.00mL 置于 200mL 烧杯中, 加 60mL 水, 放入搅拌磁子。

用蒸馏水清洗电极, 并用吸水纸将水滴吸干, 把电极插入试液中, 开动磁力搅拌器。用 0.05mol · L<sup>-1</sup>NaOH 标准溶液滴定至酸度计指示 pH=8.2, 记下消耗 NaOH 标准溶液体积  $V$  (NaOH), 供计算总酸量。

3. 氨基氮的测定

继续在已经测定总酸量的烧杯中, 加入 10.0mL 中性甲醛溶液, 混匀。再用 0.05mol · L<sup>-1</sup>NaOH 标准溶液继续滴定至 pH=9.2, 记下消耗 NaOH 标准溶液体积  $V'$  (NaOH)。

同时取 80mL 蒸馏水置于另一 200mL 洁净烧杯中, 先用 0.05mol · L<sup>-1</sup>NaOH 标准溶液调节至 pH 为 8.2 (此时不计耗碱量), 再加入 10.0mL 中性甲醛, 用 0.05mol · L<sup>-1</sup>NaOH 标准溶液滴定至 pH 为 9.2, 作为试剂空白试验, 记下试剂空白试验消耗的 NaOH 标准溶液体积  $V_0$  (NaOH), 供计算样品中氨基氮含量。

4. 结束

测量完毕, 关闭电源开关, 冲洗电极, 妥善保存电极。

#### 4.7.5 数据处理

(1) 总酸量 (以乳酸含量形式表示)

$$\rho_{(\text{乳酸})} = \frac{c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) \times M_{(\text{乳酸})}}{V_{(\text{样品})}}$$

(2) 氨基氮含量

$$\rho(N) = \frac{c(\text{NaOH}) \times [V'(\text{NaOH}) - V_0(\text{NaOH})] \times M(N)}{V_{(\text{样品})}}$$

式中： $\rho_{(\text{乳酸})}$ ——以乳酸质量浓度( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )表示的酱油试样总酸量(度)；

$\rho(N)$ ——酱油试样氨基氮含量( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )；

$M_{(\text{乳酸})}$ ——乳酸的摩尔质量( $90.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )；

$M(N)$ ——氮的摩尔质量( $14.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )；

$V_{(\text{样品})}$ ——滴定用酱油试样的体积( $\text{mL}$ ) (本实验中 $V = 5.00 \times 20.00 / 100$ )；

$V(\text{NaOH})$ ——样品在滴定至 $\text{pH}=8.2$ 时所消耗的 $\text{NaOH}$ 标准溶液体积；

$V'(\text{NaOH})$ ——样品在加入甲醛后滴定至终点( $\text{pH}=9.2$ )所消耗的 $\text{NaOH}$ 标准溶液体积。

#### 注释

[1]酱油的总酸中以乳酸含量最高，其次为乙酸、丙酸、丁酸、琥珀酸、柠檬酸等二十多种有机酸。适当的有机酸存在，对增加酱油的风味有一定的效果，但总酸含量不能过高，如酱油酸味明显，会使质量降低。

总酸量(度)测定结果通常以样品中含量最多的那种酸表示。一般用乳酸或醋酸表示。

[2]新玻璃电极或久置不用的玻璃电极或复合电极在使用前应在蒸馏水中浸泡24~48h，电极如若老化或性能太差，则应更换电极。

[3]测量时，应将饱和甘汞电极上下端的橡皮塞、橡皮套或复合电极下端的塑料套拔去。电极不用时，应将下端套住，饱和甘汞电极还要用橡皮塞将上端小孔塞住，以免 $\text{KCl}$ 溶液流失。若 $\text{KCl}$ 溶液流失较多时，应通过电极上端小孔补充饱和 $\text{KCl}$ 溶液。

### 问题讨论

1. 电势法测定溶液的 $\text{pH}$ 时，为什么需要用标准缓冲溶液校正 $\text{pH}$ 计？校正时应注意什么问题。
2. 玻璃电极或复合电极在使用前应如何处理？为什么？
3. 酱油中总酸量及氨基氮测定的原理是什么？
4. 使用酸度计应注意哪些事项？

## 4.8 氯化物中氯含量的测定

(银量法)

### 4.8.1 目的

1. 学习 $\text{AgNO}_3$ 标准溶液的配制和标定方法。
2. 掌握沉淀滴定法中以 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 指示剂以测定氯离子的原理。

## 4.8.2 原理

某些可溶性氯化物中氯含量的测定可采用银量法测定。银量法按指示剂的不同可分为莫尔法 (Mohr 法, 以铬酸钾为指示剂)、佛尔哈德法 (Volhard 法, 以铁铵矾为指示剂) 和法扬司法 (Fajans 法, 以吸附指示剂), 三种方法的要点见实验表 11.1。

实验表 19.1 银量方法的基本特点

	莫尔法	佛尔哈德法	法扬司法
指示剂	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	铁铵矾	吸附指示剂
变色原理	分步沉淀法	生成有色配合物	表面电荷变化
用量	5×10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup>	0.015 mol·L <sup>-1</sup>	适量
适用酸度	pH6.5~10.5 有氨为 6.5~7.2	强酸性介质中	视指示剂不同而不同
特点	干扰较多	测氯离子因存在 AgCl 向 AgSCN 的转化而得不到正确终点, 需加保护剂。干扰相对较少	指示剂种类和应用范围直接相关。干扰情况也因指示剂不同而不同

用莫尔法测定 Cl<sup>-</sup> 离子含量为本实验的基本要求。由于莫尔法的操作最为简单, 尽管干扰较多, 但测定一般水样中的氯离子时多数仍选用莫尔法。在中性或弱碱性介质中, 由于 AgCl 的溶解度小于 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 因而在用 AgNO<sub>3</sub> 标准溶液滴定试样中的 Cl<sup>-</sup> 时, 首先生成 AgCl 沉淀, 当 AgCl 沉淀完全后, 过量的 AgNO<sub>3</sub> 沉淀完全后, 过量的 AgNO<sub>3</sub> 溶液与 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 作用生成砖红色沉淀, 指示终点的到来。其反应方程式为:



白色



砖红色

滴定必须在中性或弱碱性介质中进行, 最佳 pH 范围为 6.5~10.5 (有 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 存在时 pH 则缩小为 6.5~7.2)。

酸度过高会因 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 质子化而不产生 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 沉淀, 过低则生成 Ag<sub>2</sub>O 沉淀。根据肉眼一般能观察到的指示剂变色, 指示剂量一般控制在 5×10<sup>-3</sup>·mol·L<sup>-1</sup>。

在莫尔测定中, 凡是能与 Ag<sup>+</sup> 离子形成难溶化合物或配合物的阳离子都会干扰测定, 如: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、S<sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等。其中 S<sup>2-</sup> 可先酸化生成 H<sub>2</sub>S 后加热除去 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 则可氧化成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 后而不再干



扰测定。大量有色离子，如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  等，将影响终点的观察。此外，能与  $\text{CrO}_4^{2-}$  形成沉淀的离子，如  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等，也干扰测定，其中  $\text{Ba}^{2+}$  的干扰可借加入大量  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  而消除。高价金属离子在中性介质中易水解而影响测定，也会有干扰。相比较而言，佛尔哈德法是在酸性介质中进行滴定，干扰就要少得多。

#### 4.8.3 试剂

1.  $\text{AgNO}_3$  (CP 或 AR)
2.  $\text{NaCl}$  (基准试剂)
3. 5% (质量分数)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$

#### 4.8.4 实验步骤

1.  $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$  溶液的配制：在台秤上称取配制 500mL  $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$  溶液所需固体  $\text{AgNO}_3$  溶于 500mL 不含  $\text{Cl}^-$  离子的水中，将溶液转入棕色细口瓶中，置暗处保存，以减缓因见光而分解的作用。

2.  $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$  溶液的标定：准确称取所需  $\text{NaCl}$  基准试剂（准确称量至小数点后第几位？）置于烧杯中，用水溶解，转入 250mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

准确移取 25.00mL  $\text{NaCl}$  标准溶液（也可以直接称取一定量  $\text{NaCl}$  基准试剂）于锥形瓶中，加 25mL 水、1mL 5%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液，在不断摇动下用  $\text{AgNO}_3$  溶液滴定，至白色沉淀中出现砖红色，即为终点。

根据  $\text{NaCl}$  标准溶液的浓度和滴定所消耗所  $\text{AgNO}_3$  标准溶液体积，计算  $\text{AgNO}_3$  标准溶液的浓度。

3. 试样分析：准确称取一定量（学生自行计算）氯化物试样于烧杯中，加水溶解后，转入 250mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

准确移取 25.00mL 氯化物试液于 250mL 锥形瓶中，加入 25mL 水，1mL 5%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液，在不断摇动下，用  $\text{AgNO}_3$  标准溶液滴定，至白色沉淀中呈现砖红色即为终点。

#### 问题讨论

1.  $\text{AgNO}_3$  溶液应装在酸式滴定管内还是碱式滴定管内？为什么？
2. 滴定中对指示剂  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  的量是否要加以控制？为什么？
3. 滴定中试液的酸度控制在什么范围？为什么？怎样调节？有  $\text{NH}_4^+$  离子存在时，在酸度控制上为何有所不同？
4. 滴定过程中要求充分摇动锥形瓶的原因是什么？
5.  $\text{NaCl}$  基准物为什么要经 250~350℃ 加热处理？如用未经处理的  $\text{NaCl}$  来标定  $\text{AgNO}_3$  溶液，将产生什么影响？

### 4.9 钡盐中钡的测定（硫酸钡重量法）

#### 4.9.1 实验目的

1. 掌握硫酸钡重量法测定钡盐中钡的含量的原理和方法。
2. 掌握晶形沉淀的制备、过滤、洗涤及恒重等基本操作。
3. 学习干燥器的使用方法及常用干燥剂的种类。

#### 4.9.2 实验原理

重量分析法是以沉淀反应为基础的一种分析方法。它是分析化学中最经典、最基本的方法。重量分析法不需要基准物质，通过直接沉淀和称量而测得物质的含量，其测定结果准确度很高。尽管它的操作时间很长，但由于其不可替代的特点，目前在某些元素的常量分析或其化合物的定量分析中还经常使用。

沉淀可大致分为晶形沉淀和无定形沉淀两类。 $\text{BaSO}_4$  是典型的晶形沉淀。无定形沉淀又称非晶形沉淀或胶状沉淀，其典型例子是  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{AgCl}$  是一种凝乳状沉淀，按其性质介于晶形和非晶形沉淀之间。

重量分析对沉淀的要求是：沉淀的溶解度要小。要求沉淀的溶解损失不应超过天平的称量误差；沉淀必须纯净，不应混进沉淀剂和其他杂质；沉淀应易于过滤和洗涤，因此进行沉淀时希望得到颗粒大的晶形沉淀。

重量分析对称重形式的要求是：称量形式必须有确定的化学组成，否则无法计算分析结果；称量形式必须十分稳定，不受空气中水分、 $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$  等的影响；称量形式的摩尔质量要大，被测组分在称量形式中的百分含量要小，这样可以提高分析的准确度。

$\text{BaSO}_4$  是细晶形沉淀。在沉淀时希望尽量获得较大颗粒的沉淀，同时希望减小杂质的包藏，因此在沉淀过程中控制较小的相对过饱和度。为此在实验过程中要保证以下实验条件。

1. 沉淀应在比较稀的溶液中进行。沉淀剂需要稀释，以减小溶质的浓度，降低过饱和程度。同时，在比较稀的溶液中杂质的浓度小，减少生成共沉淀的量。

2. 沉淀应在热溶液中进行。加热不仅可以增加溶解度，还可以增加离子的扩散速率，有利于形成较大颗粒沉淀，同时也减少了杂质的吸附。

3. 沉淀速率要慢。加入沉淀剂的速率要慢，可以增大沉淀的颗粒，减少杂质的包藏。

4. 沉淀应在搅拌下进行。搅拌可以避免沉淀剂的局部过浓。搅拌时只搅溶液，不可用搅拌棒撞击杯壁和杯底。操作时一手拿滴管，一手持搅拌棒，在不停的搅拌下加入沉淀剂。

为了增大沉淀过程中硫酸钡的溶解度以减小相对过饱和度，应在沉淀前向溶液中加入适量的  $\text{HCl}$ ，使溶液呈酸性。也防止钡的碳酸盐、草酸盐、铬酸盐等杂质沉淀。至于增加溶解度而造成的硫酸钡的溶解损失，可以在沉淀后期加入过量沉淀剂来补偿。

5. 沉淀要陈化。当沉淀完全后将沉淀和母液一起放置一段时间，这个过程叫陈化。在陈化过程中小颗粒沉淀逐渐溶解，大颗粒沉淀继续长大。陈化过程中可以使不完整的晶粒转化为较为完整的晶粒。陈

化过程还可以使沉淀更为纯净，这是因为大颗粒的比表面积小，吸附杂质少，另一方面小晶粒溶解时使共沉淀的杂质重新进入溶液中，提高了沉淀的纯度。

加热可以缩短陈化时间。硫酸钡沉淀在微沸的水溶液中陈化 2h，为此热陈化。在室温下陈化则需放置过夜。如果采用热陈化方式则需加热后必须自然放置至室温后进行过滤，因为，BaSO<sub>4</sub> 沉淀的溶解度和温度有关（表 43-1）是

表 43-1 在不同温度下 1L 水中可溶解 BaSO<sub>4</sub> 沉淀的质量

温度/°C	溶解 BaSO <sub>4</sub> 沉淀的质量/g
0	0.00172
18	0.00220
25	0.00246
50	0.00335
100	0.00389

上述条件得出晶形沉淀的条件是稀、热、慢、搅、陈的“五字原则”。

用 BaSO<sub>4</sub> 重量法测定 Ba<sup>2+</sup> 时，一般用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作沉淀剂，为了使 BaSO<sub>4</sub> 沉淀完全，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 必须过量。由于 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在高温下可挥发除去，故沉淀吸附的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 不致引起误差。因此，沉淀剂可过量 50%~100%。但 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 等阴离子和 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 等阳离子均可引起共沉淀现象，故应严格掌握沉淀条件，减少共沉淀现象，以获得纯净的 BaSO<sub>4</sub> 晶形沉淀。

在重量分析中，由于过滤好的沉淀是放在坩埚中灼烧，称量后需扣除坩埚的质量。所以坩埚的质量必须在一定条件下进行恒重。恒重是指在此条件下坩埚的质量是恒定不变的。这样得到的沉淀质量才是准确的。灼烧坩埚的条件要与灼热沉淀时的条件相同，即得到沉淀称量形式的条件。其中重要的是温度条件。

将准备好的坩埚在马弗炉中灼烧 30~40min，取出放在干燥器中冷至室温（约 30min），称量。然后再灼烧，再冷却，再称量，两次质量之差不超过 0.3mg 谓之恒重。如两次称量坩埚质量差异大于 0.3mg，还需要进行灼烧，直至共质量之差不超过 0.3mg 为止。

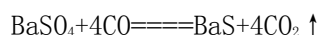
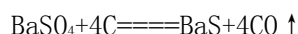
冷却时干燥器放置的地点和放置的时间要一致。干燥器不能放在火源附近。

坩埚在灼烧前要进行编号。编号的目的是能识别出平行实验中哪个样品的沉淀放入哪个坩埚。更重要的是在马弗炉中灼烧时能在 10~20 个坩埚中认出来哪两个是实验者自己的坩埚。编号时常用是铁墨水（即普通的蓝墨水中加入少量 FeCl<sub>3</sub>）或氧化钴溶液（将少许氧化钴粉末加入饱和硼砂溶液）。

过滤时盛滤液的烧杯必须干净。一旦遇到 BaSO<sub>4</sub> 透滤时须重新过滤。

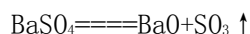
沉淀灰化时，温度不宜超过 600°C。如果温度太高或空气不充足，可能有部分白色 BaSO<sub>4</sub> 被滤纸的

碳还原为绿色的 BaS，使测定结果偏低。其还原反应为：



但在灼烧后。热空气也有可能慢慢把 BaS 氧化成 BaSO<sub>4</sub>。或者冷却后加 2~3 滴 1:1H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，小心加热，冒尽白烟后重新灰化或灼烧。

BaSO<sub>4</sub> 沉淀在 115℃ 可除去湿存水，然而吸留水要到 800℃ 才能接近全部除去。通常控制在 800~850℃ 灼烧 BaSO<sub>4</sub>，但不宜高于 900℃。因为 BaSO<sub>4</sub> 沉淀所带有的杂质，如 SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等能促进 BaSO<sub>4</sub> 的热分解。BaSO<sub>4</sub> 沉淀在 1000℃ 以上高温时可能有部分沉淀分解：



#### 4.9.3 实验用品

天平，马弗炉，烧杯，量筒，玻璃漏斗，坩埚，坩埚钳，定量滤纸。

HCl (1mol · L<sup>-1</sup>)，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1mol · L<sup>-1</sup>)，AgNO<sub>3</sub> (0.1mol · L<sup>-1</sup>)，钡盐样品。

#### 4.9.4 实验步骤

##### 1. 瓷坩埚的准备

洗净两个瓷坩埚，晾干、编号，然后在 800~850℃ 马弗炉中灼烧。第一次灼烧 30~45min 取出稍冷后，转入干燥器中冷却至室温后称量，然后再放入同样温度的马弗炉中，进行第二次灼烧 15~20min，取出稍冷后，转入干燥器中冷却至室温，再称量。如此操作直到两次质量相差不超过 0.3mg 即为恒重。注意！恒重过程中，要保持各种操作条件的一致性。如干燥器放置的地方、时间等都应考虑。

##### 2. 沉淀的制备

在天平上准确称取两份 0.4~0.6g 钡盐试样分别置于两个 250mL 烧杯中（烧杯要编号，用铅笔标在烧杯的毛玻璃处），各加水约 70mL，搅拌使其溶解。加 2~3mL 2 mol · L<sup>-1</sup> HCl，盖上表面皿，在石棉网上加热至近沸，勿使试液沸腾，以防溅失。与此同时，在另一小烧杯中放入 4mL 1mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，加水稀释到 50mL，加热至近沸。然后用滴管把热、稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液逐滴加入到热的钡盐溶液中，并用玻璃棒不断搅动，直至沉淀剂全部加入为止。待沉淀下沉后，在上层清液中加入 1~2 滴 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，仔细观察沉淀是否完全。溶液清澈证明已经沉淀完全；若有浑浊出现，应再补加一些沉淀剂直至沉淀完全。盖上表面皿，将搅拌棒靠在烧杯侧口边，沉淀在室温下放置过夜，进行陈化。另一份样品也同样处理，两份或三份样品同时同样处理，叫平行实验。

##### 3. 称量形式的获得

用慢速定量滤纸过滤沉淀。先将上层清液倾注在滤纸上，再以 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 洗涤液（取 1mL 1 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 稀释至 100mL），洗涤沉淀 3~4 次，每次约用 5~10mL，洗涤液均用倾析法过滤。然后将沉淀小心转移到滤纸上，并用一小片滤纸擦净烧杯壁（该滤纸是从折叠滤纸时撕下的小片），将此滤纸片放入漏斗内的

沉淀上，洗涤烧杯壁并将洗涤液倾入漏斗中过滤，烧杯中的沉淀务必定量转移（包括滤纸屑）！直到在烧杯壁和转动烧杯时底部也看不到随少许水移动的沉下的沉淀为止。再用水洗涤沉淀至无氯离子为止。将沉淀和滤纸置于已恒重的瓷坩埚中，经干燥、炭化、灰化后，于 800~850℃ 马弗炉中灼烧至恒重。

#### 4. 结果处理

由所得沉淀的质量，由下面公式分别计算两份样品中钡的含量及相对偏差：

$$\omega(\text{Ba}) = \frac{M(\text{Ba}) \times m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4) \times m_{\text{样}}} \times 100\%$$

$$\text{相对偏差} = \pm \frac{\text{绝对偏差}}{x} \times 100\%$$

$$\text{绝对偏差} = x_1 - \bar{x} \text{ 或 } x_2 - \bar{x}$$

式中， $\omega(\text{Ba})$  为钡的含量（质量分数）； $M(\text{Ba})$  为 Ba 的相对原子质量； $m(\text{BaSO}_4)$  为  $\text{BaSO}_4$  沉淀的质量； $M(\text{BaSO}_4)$  为  $\text{BaSO}_4$  的摩尔质量； $m_{\text{样}}$  为钡盐试样质量； $x_1$  和  $x_2$  为两次实验的测定值； $\bar{x}$  为两次实验测定的平均值。

#### 问题讨论

1. 沉淀剂为什么要过量？
2. 为什么制备  $\text{BaSO}_4$  沉淀时要加 HCl？HCl 加入太多有什么影响？
3. 为什么制备  $\text{BaSO}_4$  沉淀时要在稀溶液中进行？不断搅拌的目的是什么？
4. 测定  $\text{SO}_4^{2-}$  时加入沉淀剂  $\text{BaCl}_2$  可以过量多少？为什么不能过量太多？

### 4.10 复方氢氧化铝药片中铝和镁的测定

#### 4.10.1 实验目的

1. 掌握返滴定法的应用。
2. 学会沉淀分离的操作方法。

#### 4.10.2 实验原理

复方氢氧化铝（胃舒平）是一种中和胃酸的胃药，主要用于胃酸过多及胃和十二指肠溃疡，它的主要成分为氢氧化铝、三硅酸镁及少量颠茄流浸膏，在加工过程中，为了使药片成形，加了大量的糊精。

药片中铝和镁的含量可用 EDTA 络合滴定法测定。先将药片用酸溶解，分离除去不溶于水的物质。然后取试液加入过量 EDTA，调节 pH=4 左右，煮沸数分钟，使铝与 EDTA 充分络合，用返滴定法测定铝。

另取试液，调节 pH=8~9，将铝沉淀分离，在 pH=10 的条件下，以铬黑 T 为指示剂，用 EDTA 滴定滤液中的镁。

#### 4.10.3 主要试剂

1. EDTA 溶 ( $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
2. 锌标准溶液 ( $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
3. 六次甲基四胺 ( $200\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 水溶液
4. 氨水 ( $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
5. HCl ( $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
6. 三乙醇胺 ( $30\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
7.  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液 (pH=10): 配制方法参见实验 11。
8. 二甲酚橙 ( $\text{XO}$ ,  $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 水溶液
9. 甲基红 ( $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 溶于  $60\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的乙醇溶液
10. 铬黑 T ( $5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ): 配制方法参见实验 11。
11.  $\text{HNO}_3$  ( $8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

#### 4.10.4 实验步骤

##### 1. 样品处理

准确称取 1 瓶药片于搅拌机中，将其粉碎，混合均匀。准确称取药片粉 0.2g 于 50mL 烧杯中，用水量溶解，加入  $8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$  10mL，盖上表面皿加热煮沸 5min，冷却后过滤，并以水洗涤沉淀，收集滤液及洗涤液于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

##### 2. 铝的测定

准确移取上述试液 25.00mL 于 250mL 锥形瓶中，准确加入  $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{EDTA}$  25.00mL，加入二甲酚橙 2~3 滴，溶液呈现黄色，滴加  $8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水使溶液恰好变成红色，再滴加  $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液，使溶液恰呈黄色，在电炉上加热煮沸 3min 左右，冷却至室温。加入六次甲基四胺溶液 10mL，此时溶液应呈黄色，如不呈黄色，可用  $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$  调节。用  $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Zn}^{2+}$  标准溶液滴定至溶液由黄色变为紫红色即为终点。计算药片中  $\text{Al}(\text{OH})_3$  含量 (g/片) 及其质量分数。

##### 3. 镁的测定

吸取上述试液 25.00mL，加甲基红 1 滴，滴加  $8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水使溶液出现沉淀，恰好变成黄色，煮沸 5min，趁热过滤，沉淀用 2% $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 30ml 洗涤，收集滤液及洗涤液于 250mL 锥形瓶中，加入  $30\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  三乙醇胺 5mL，氨性缓冲溶液 (pH=10) 10mL，铬黑 T 2~3 滴，用  $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{EDTA}$  滴定至溶液由紫红色变为蓝紫色即为终点。计算每片药片中三硅酸镁的含量 ( $\text{Mg} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{g/片}$  表示) 及其质量分数。

## 问题讨论

1. 测定铝离子为什么不采用直接滴定法?
2. 能否采用 F 掩蔽  $Al^{3+}$  离子, 而直接测定  $Mg^{2+}$ ?
3. 在测定镁离子时, 加入三乙醇胺的作用是什么?

## 4.11 水的硬度测定

(配位滴定法)

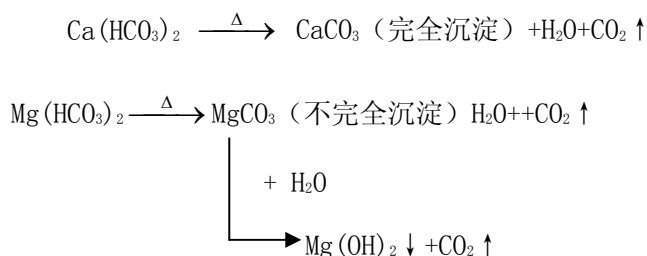
### 4.11.1 目的

1. 了解水的硬度的测定意义和常用的硬度表示方法。
2. 掌握 EDTA 法测定水的硬度的原理和方法。
3. 掌握铬黑 T 和钙指示剂的应用, 了解金属指示剂的特点。

### 4.11.2 原理

一般含有钙、镁盐类的水叫硬水(硬水和软水尚无明确的界限, 硬度小于  $5^\circ$  的, 一般可称软水)。硬度有暂时硬度和永久硬度之分。

暂时硬度——水中含有钙、镁的酸式碳酸盐, 遇热即成碳酸盐沉淀而失去其硬性。其反应式如下:



永久硬度——水中含有钙、镁的硫酸盐、氯化物、硝酸盐, 在加热时亦不沉淀(但在锅炉运行温度下, 溶解度低的可析出而成为锅垢)。

暂硬和永硬的总和称为“总硬”。由镁离子形成的硬度称为“镁硬”, 由钙离子形成的硬度称为“钙硬”。

水中钙、镁离子含量, 可用 EDTA 配位滴定法测定。钙硬测定原理与以  $CaCO_3$  为基准物标定 EDTA 标准溶液浓度相同。总硬则以铬黑 T 为指示剂, 控制溶液的酸度为  $pH \approx 10$ , 以 EDTA 标准溶液滴定之。由 EDTA 溶液的浓度和用量, 可算出水的总硬, 由总硬减去钙硬即为鲜硬。

水的硬度的表示方法有多种, 随各国的习惯而有所不同。有将水中的盐类都折算成  $CaCO_3$  而以  $CaCO_3$  的量来表示的。本书采用我国目前常用的表示方法: 以度 ( $^\circ$ ) 计, 1 硬度单位表示十万份水中含 1 份  $CaO$ , 即  $1^\circ = 10^{-5} mg \cdot L^{-1} CaO$ 。

$$\text{硬度}(\text{°}) = \frac{c_{EDTA} \times V_{EDTA} \times \frac{M_{CaO}}{1000}}{V_{\text{水}}} \times 10^5$$

式中： $c_{EDTA}$ ——EDTA 标准溶液的浓度，单位为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

$V_{EDTA}$ ——滴定时用去的 EDTA 标准溶液的体积，单位为 mL；（若此量为滴定总硬时所耗用的，则所得硬度为总硬；若此量为滴定钙硬时所耗用的，则所得硬度为钙硬。）

$V_{\text{水}}$ ——水样体积，单位为 mL；

$M_{CaO}$ ——CaO 的摩尔质量，单位为  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

#### 4.11.3 试剂

1.  $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 标准溶液
2.  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液 ( $\text{pH} \approx 10$ )
3.  $100\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液
4. 钙指示剂
5. 铬黑 T 指示剂

#### 4.11.4 步骤

1. EDTA 的标定：参见实验 8 中的四、2 节。
2. 总硬的测定：量取澄清的水样 100mL（用什么量器？为什么？）放入 250mL 或 500mL 锥形瓶中，加入 5mL  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液，摇匀。再加入约 0.01g 铬黑 T 固体指示剂，再摇匀，此时溶液呈酒红色，以  $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液，摇匀，再加入约 0.01g 钙指示剂，再摇匀。此时溶液呈淡红色。用  $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 标准溶液滴定至呈纯蓝色，即为终点。
- 3.
4. 镁硬的确定：由总硬减去钙硬即得镁硬。

#### 问题讨论

1. 如果对硬度测定中的数据要求保留二位有效数字，应如何量取 100mL 水样？
2. 用 EDTA 配位法滴定法怎样测出水的总硬？用什么指示剂？产生什么反应？
3. 用 EDTA 法测定水的硬度时，哪些离子的存在有干扰？如何消除？
4. 当水样中  $\text{Mg}^{2+}$  离子含量低时，以铬黑 T 作指示剂测定水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子总量，终点不清晰，因此常在水样中先加少量  $\text{MgY}^{2-}$  配合物，再用 EDTA 滴定，终点就敏锐。这样做对测定结果有无影响？说明其原理。



## 4.12 铋铅合金中铋、铅含量的分析

### 4.12.1 实验目的

1. 掌握合金的溶样方法。
2. 学会控制不同的酸度对不同离子进行连续测定。

### 4.12.2 实验原理

铋铅合金的主要成分有铋、铅和少量的锡，测定合金中的铋、铅含量时，用  $\text{HNO}_3$  溶解试样，这时锡呈现  $\text{H}_2\text{SnO}_2$  沉淀，将  $\text{H}_2\text{SnO}_2$  过滤除去，滤液用作铋、铅的测定。

$\text{Bi}^{3+}$ ， $\text{Pb}^{2+}$ 均能与 EDTA 形成稳定的配合物， $\lg K$  值分别为 27.93 和 18.04， $\text{BiY}$  和  $\text{PbY}$  两者稳定常数相差很大，所以可以利用酸效应，控制不同的酸度，用 EDTA 分别测定  $\text{Bi}^{3+}$ ， $\text{Pb}^{2+}$ 的含量。通常在  $\text{pH}=1$  时测定  $\text{Bi}^{3+}$ ；在测定  $\text{Bi}^{3+}$ 的溶液中连续加入六次甲基四胺溶液，调节试液  $\text{pH}\approx 5\sim 6$ ，再测定  $\text{Pb}^{2+}$ 。

### 4.12.3 主要试剂

1. EDTA ( $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )：称取 2g EDTA 钠盐于 250mL 的烧杯中，加水加热溶解后稀释至 500mL，储于聚乙烯塑料瓶中，并稀释至 500mL。

2. 锌标准溶液 ( $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )：准确称取基准锌 0.17g 于 100mL 烧杯中，加入  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  15mL，立即盖上表面皿，待锌完全溶解后，以少量水冲洗表面皿及烧杯壁，将溶液转入 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

3.  $\text{HCl}$  ( $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

4.  $\text{HNO}_3$  ( $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

5. 六次甲基四胺溶液 ( $200\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

6. 二甲苯酚橙指示剂 ( $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 水溶液

### 4.12.4 实验步骤

#### 1. EDTA 的标定

平行移取 25.00mL  $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Zn}^{2+}$  标准溶液三份分别置于 250mL 锥形瓶中，加入 2 滴二甲酚橙指示剂，滴加六次甲基四胺至溶液呈现稳定的紫红色后，再过量 5mL，用  $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  EDTA 滴定至溶液由紫红色变为亮黄色即为终点。根据滴定用去 EDTA 体积和金属锌的质量，计算 EDTA 的摩尔浓度。

#### 2. 合金试样中 Pb, Bi 的连续测定

对含 Bi (约 50%) 和 Pb (40%) 的合金，准确称取 1.2g 合金试样于 250mL 烧杯中，加入  $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$  20mL，盖上表面皿，煮沸溶解后，用水吹洗表面皿及烧杯壁。然后，过滤（在漏斗中含滤纸浆）于 250mL 容量瓶中，用  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$  洗涤 6~8 次后，用  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$  稀释至刻度作为试液。

准确移取上述试液 25.00mL 于 250mL 锥形瓶中，中入 1~2 滴二甲酚橙指示剂，此时试液为紫红色。

用 EDTA 标准溶液滴定至由紫红色变为亮黄色即为  $\text{Bi}^{3+}$  的终点, 根据消耗 EDTA 的毫升数, 计算试液中  $\text{Bi}^{3+}$  的质量分数。

在滴定  $\text{Bi}^{3+}$  后的溶液中, 滴加六次甲基四胺溶液, 使试液呈现稳定的紫红色, 再过量 5mL, 用 EDTA 标准溶液滴定至紫红色转为亮黄色即为  $\text{Pb}^{2+}$  的终点, 根据消耗 EDTA 的体积, 计算  $\text{Pb}^{2+}$  的质量分数。

#### 4.12.5 注意事项

因铋铅合金中铋、铅是用  $\text{HNO}_3$  溶解,  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  稀释, 测定铋时不必再加  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ 。

#### 问题讨论

1. 用锌标定 EDTA 时, 可选用哪几种指示剂? 所用缓冲溶液有哪一种? 本实验中用锌标定 EDTA 时加入六次甲基四胺溶液的作用是什么?

2. 测定  $\text{Pb}^{2+}$  能否用  $\text{HAc-NaAc}$  ( $\text{pH}=5$ ) 作缓冲溶液? 为什么?

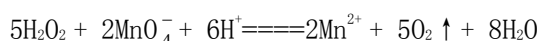
### 4.13 过氧化氢含量的测定 (高锰酸钾法)

#### 4.13.1 目的

1. 掌握高锰酸钾法测定的过氧化氢含量的原理和方法。
2. 掌握高锰酸钾标准溶液的配制和标定方法。

#### 4.13.2 原理

1. 工业品过氧化氢 (俗名双氧水) 的含量可用高锰酸钾法测定。在稀硫酸溶液中, 室温条件下,  $\text{H}_2\text{O}_2$  被  $\text{KMnO}_4$  定量地氧化, 其反应式为:



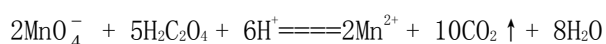
根据高锰酸钾溶液的浓度和滴定所耗用的体积, 可以算得溶液中过氧化氢的含量。

市售的  $\text{H}_2\text{O}_2$  约为 30% 的水溶液, 极不稳定, 滴定前需先用水稀释到一定浓度, 以减少取样误差。在要求较高的测定中, 由于商品双氧水中常加入少量乙酰苯胺等有机物质作稳定剂, 此类有机物也消耗  $\text{KMnO}_4$  而造成误差, 此时, 可改用碘量法测定。

2. 高锰酸钾是最常用的氧化剂之一。市售的高锰酸钾常含有少量杂质, 如硫酸盐、氯化物及硝酸盐等, 因此不能用精确称量的高锰酸钾来直接配制准确浓度的溶液。用  $\text{KMnO}_4$  配制的溶液要在暗处放置数天, 或加热煮沸并静置 24 小时以上后, 待  $\text{KMnO}_4$  把水中还原性杂质充分氧化后且使自身分解产生的  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  充分歧化, 再过滤除去  $\text{MnO}_2$  沉淀, 标定其准确浓度。光线和  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MnO}_2$  等都能促进  $\text{KMnO}_4$  分解, 故配好的  $\text{KMnO}_4$  应用棕色试剂瓶盛装并保存于暗处。

$\text{KMnO}_4$  标准溶液常用还原剂  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  作基准物来标定。 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  不含结晶水, 容易精制。用  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标定

KMnO<sub>4</sub>溶液的反应如下:



滴定时可利用 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子本身的颜色指示滴定终点。

#### 4.13.3 试剂

1. KMnO<sub>4</sub> 固体
2. Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 固体 (AR 或基准试剂)
3. 3 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液
4. 1 mol · L<sup>-1</sup> MnSO<sub>4</sub>
5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 样品

#### 4.13.4 步骤

1. 0.02 mol · L<sup>-1</sup> KMnO<sub>4</sub> 溶液的配制: 称取稍多于计算量的 KMnO<sub>4</sub>, 溶于适量的水中, 加热煮沸 20~30min (随时加水以补充因蒸发而损失的水)。冷却后在暗处放置 7~10 天 (如果溶液经煮沸并在水浴上保温 1h, 放置一天以上也可), 然后用玻璃砂芯漏斗 (或玻璃纤维) 过滤除去 KMnO<sub>4</sub> 等杂质。滤液贮存于玻璃标色瓶中, 待标定 (KMnO<sub>4</sub> 溶液一般由老师提供)。

2. KMnO<sub>4</sub> 溶液浓度的标定: 准确称取 1.4~1.6g (准确至 0.0001g) 的干燥过的 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基准物于小烧杯中, 加少量蒸馏水溶解转入 250mL 容量瓶, 用蒸馏水依次洗涤, 洗涤液一并转入容量瓶后, 加水至刻度, 摇匀。用移液管移取上述 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液 25.00 mL 至锥形瓶中, 加 10mL 3 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 加热至有蒸气冒出或在 75~85℃ 的水浴锅中加热 5~10min, 立即用待标定的 KMnO<sub>4</sub> 溶液滴定。开始滴定时反应速度慢, 每加入一滴 KMnO<sub>4</sub> 溶液, 都摇动锥形瓶, 使 KMnO<sub>4</sub> 颜色褪去后, 再继续滴定。待溶液中产生了 Mn<sup>2+</sup> 后, 滴定速度可加快, 但临近终点时滴定速度要减慢, 同时充分摇匀, 直到溶液呈现微红色并持续半分钟不褪色即为终点, 记录滴点所耗用的 KMnO<sub>4</sub> 体积。平行测定不少于三次。根据 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液的体积计算 KMnO<sub>4</sub> 溶液的浓度。

3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量的测定: 用吸量管吸取 1.00mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 样品 (浓度约为 30%), 置于 250mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 充分摇匀。用移液管移取 25.00mL 稀释液置于 250mL 锥形瓶中, 加入 10mL 3 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液及 2~3 滴 1 mol · L<sup>-1</sup> MnSO<sub>4</sub> 溶液体积, 用 KMnO<sub>4</sub> 溶液标准溶液滴定至溶液呈微红色在半分钟内不褪色即为终点。记录滴定时所消耗的 KMnO<sub>4</sub> 溶液体积。

根据 KMnO<sub>4</sub> 溶液的浓度和滴定时所消耗的体积以及滴定前样品的稀释情况, 计算样品中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 被的含量 (g · L<sup>-1</sup>)。

#### 问题讨论

1. 配制 KMnO<sub>4</sub> 溶液为什么要加热煮沸并静置一段时间后过滤?

2. 在滴定  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液时为什么  $\text{KMnO}_4$  开始褪色慢，之后会比较快？
3. 在  $\text{KMnO}_4$  滴定  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  时为什么要将溶液加热至  $75\sim 85^\circ\text{C}$ ？
4. 在  $\text{KMnO}_4$  法中，应怎样控制滴定的速度？为什么？
5. 在  $\text{KMnO}_4$  法中加入  $\text{MnSO}_4$  溶液的作用是什么？不加  $\text{MnSO}_4$  对滴定速度有何影响？

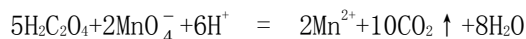
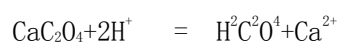
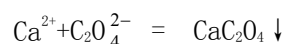
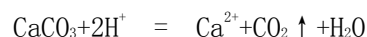
#### 4.14 石灰石中钙含量的测定

##### 4.14.1 实验目的

1. 掌握用高锰酸钾法测定钙的原理和方法。
2. 了解沉淀分离的要求并学会相关的基本操作。

##### 4.14.2 实验原理

石灰石的主要成分是  $\text{CaCO}_3$ （含钙量约为 40%），此外还含有一定量的  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等杂质。用高锰酸钾法测定石灰石中的钙先将石灰石溶解后，再在近中性条件下使其中的钙以  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  的形式沉淀下来，沉淀经过滤洗净后，再用稀硫酸溶液将其溶解，然后用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定释放出来的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。根据消耗的  $\text{KMnO}_4$  溶液的量，计算钙的含量。有关反应如下：



定量关系为：

除碱金属离子外，多种金属离子干扰测定，因此当有较大量的干扰离子存在时，应预先对其进行分离或将其掩蔽。

##### 4.14.3 主要试剂

1.  $\text{KMnO}_4$  标准溶液 ( $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
2.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液 ( $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
3.  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $7\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  或 1+1)
4.  $\text{HCl}$  溶液 ( $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  或 1+1)
5.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 ( $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
6. 甲基橙水溶液 ( $1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
7.  $\text{AgNO}_3$  溶液 ( $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
8. 石灰石试样

#### 4.14.4 实验步骤

准确称取约 0.2g 研细并烘干的石灰石试样两份，分别置于 250mL 烧杯中，加入适量蒸馏水，盖上表面皿（稍留缝隙），缓慢滴加 10mL HCl 溶液，并轻轻摇动烧杯，待不产生气泡后，用小火加热保持微沸约 5 min，稍冷后向溶液中加入 2~3 滴甲基橙，再滴加  $\text{NH}_3$  水至溶液由红色变为黄色，趁热逐滴加入约 50mL  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液，在低温电热板（或水浴）上陈化 30min。冷却后过滤（先将上层清液倾入漏斗中），将烧杯中的沉淀洗涤数次后转入漏斗中，继续洗涤沉淀至无  $\text{Cl}^-$ （承接洗液在  $\text{HNO}_3$  介质中以  $\text{AgNO}_3$  检查），将带有沉淀的滤纸上洗入烧杯中，再用洗瓶洗 2 次，加入蒸馏水使总体积约为 100mL，加热至 70~80℃，用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定至溶液呈淡红色，再将滤纸搅入溶液中，若溶液褪色，则继续滴定，直至出现的淡红色 30s 内不消失即为终点。计算石灰石中钙的质量分数，并取平均值。

#### 问题讨论

1. 以  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  沉淀钙时，pH 值应控制为多少？为什么？
2. 加入  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  时，为什么要在热溶液中逐滴加入？
3. 洗涤  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉淀时，为什么要洗至无  $\text{Cl}^-$ ？
4. 试比较  $\text{KMnO}_4$  法测定  $\text{Ca}^{2+}$  和络合测定法测定  $\text{Ca}^{2+}$  的优缺点。

### 4.15 水样中化学耗氧量的测定

#### 4.15.1 实验目的

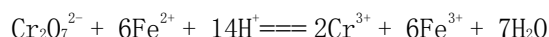
1. 掌握酸性高锰酸钾法和重铬酸钾法测定化学耗氧量的原理及方法。
2. 了解水样化学耗氧量的意义。

#### 4.15.2 实验原理

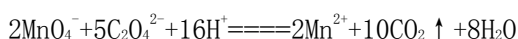
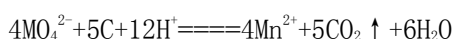
水样的耗氧量是水质污染程度的主要指标之一，它分为生物耗氧量（简称 BOD）和化学耗氧量（简称 COD）两种。BOD 是指水中有机物质发生生物过程时需要氧的量；COD 是指在特定条件下，用强氧化剂处理水样时，水样所消耗的氧化剂的量，常用每升水消耗  $\text{O}_2$  的量来表示。水样中的化学耗氧量与测试条件有关，因此应严格控制反应条件，按规定的操作步骤来进行测定。

测定化学耗氧量的方法有铬酸钾法、酸性高锰酸钾法和碱性高锰酸钾法。重铬酸钾法是指在强酸性条件下，向水样中加入过量的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，让其与水样中的还原性物质充分反应，剩余的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  以邻菲罗啉为指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液返滴定。根据消耗的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液的体积和浓度，计算水样的耗氧量。氯离子干扰测定，可在回流前加硫酸银除去。该法适用于工业污水及生活污水等含有较多复杂污染物的

水样的测定。其滴定反应式为：



酸性高锰酸钾法测定水样的化学耗氧量是指在酸性条件下，向水样中加入过量的  $\text{KMnO}_4$  溶液，并加热溶液让其充分反应，然后再向溶液中加入过量的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标准溶液还原多余的  $\text{KMnO}_4$  的浓度和水样所消耗的  $\text{KMnO}_4$  溶液体积，计算水样的耗氧量。该法适用于污染不十分严重的地面水和河水等的化学耗氧量的测定。若水样中  $\text{Cl}^-$  含量较高，可加入  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  消除干扰，也可改用碱性高锰酸钾法进行测定。有关反应如下：



这里，C 泛指水中的还原性物质或耗氧物质，主要为有机物。

#### 4.15.3 主要试剂及仪器

1.  $\text{KMnO}_4$  溶液（约  $0.002\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）：移取 25.00mL（约  $0.02 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ） $\text{KMnO}_4$  标准溶液于 250mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀即可。

2.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标准溶液（约  $0.005\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）：准确称取 0.16~0.18g 在  $105^\circ\text{C}$  烘干 2h 并冷却的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  基准物质，置于小烧杯中，用适量水溶解后，定量转移至 250mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。按实际称取质量计算其准确浓度。

3.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液（约  $0.040\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）：准确称取约 2.9g 在  $150\sim 180^\circ\text{C}$  烘干过的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  基准试剂于小烧杯中，加少量水溶解后，定量转入 250mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。按实际称取的质量计算其准确浓度。

4. 邻菲罗啉指示剂：称取 1.485g 邻菲罗啉和 0.695g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，溶于 100mL 水中，摇匀，贮于棕色瓶中。

5. 硫酸亚铁铵（ $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）：用小烧杯称取 9.8g 六水硫酸亚铁铵，加 10mL  $6 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和少量水，溶解后加水稀释至 250mL，贮于试剂瓶内，待标定。

6.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ （固体）

7.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液（ $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）

8. 回流装置

9. 800W 电炉或其他加热器件

#### 4.15.4 实验步骤

1. 水样中化学耗氧量的测定（酸性高锰酸钾法）

于 250mL 锥形瓶中，加入 100.00mL 水样和 5mL  $6 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，再用滴定管或移液管准确加入 10.00mL（ $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ） $\text{KMnO}_4$  标准溶液，充分摇匀（此时溶液应无色，否则应增加  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的用量）。

趁热用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定至溶液呈微红色，记下  $\text{KMnO}_4$  溶液的体积。如此平行测定三份。另取 100mL 蒸馏水代替水样进行实验，求空白值。计算水样的化学耗氧量。

## 2. 水样中化学耗氧量的测定 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法)

### (1) 硫酸亚铁铵溶液的标定

准确移取 10.00mL ( $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液三份分别置于 250mL 锥形瓶中，加入 30mL 水，20mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液（注意应慢慢加入，并随时摇匀），3 滴指示剂，然后用硫酸亚铁铵溶液滴定，溶液由黄色变为红褐色即为终点，记下硫酸亚铁铵溶液的体积。如此平行测定三份，计算硫酸亚铁铵的浓度。

### (2) 化学耗氧量的测定

取 50.00mL 水样于 250mL 回流锥形瓶中，准确加入 15.00mL ( $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液，20mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，1g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  固体和数粒玻璃珠，轻轻摇匀后，加热回流 2h。若水样中氯含量较高，则先往水样中加 1g  $\text{HgSO}_4$  和 5mL 浓硫酸，待  $\text{HgSO}_4$  溶解后，再加入 25.00mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液，20mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，1g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ，加热回流。冷却后用适量蒸馏水冲洗冷凝管，取下锥形瓶，用水稀释至约 150mL。加 3 滴指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液呈红褐色即为终点，记下所用硫酸亚铁铵的体积。以 50.00mL 蒸馏水代替水样进行上述实验，测定空白值。计算水样的化学耗氧量。

## 问题讨论

1. 水样中加入  $\text{KMnO}_4$  溶液煮沸后，若紫红色褪去，说明什么？应怎样处理？
2. 用重铬酸钾法测定时，若在加热回流后溶液变绿，是什么原因？应如何处理？
3. 水样中氯离子的含量高时，为什么对测定有干扰？如何消除？
4. 水样的化学耗氧量的测定有何意义？

## 4.16 胆矾中铜的测定

### 4.16.1 目的要求

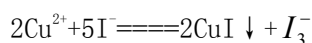
1. 了解碘量法测定铜的原理和方法。
2. 了解  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液的配制及标定。

### 4.16.2 实验原理

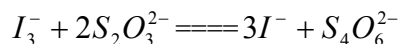
碘量法是在无机物和有机物分析中都广泛应用的一种氧化还原滴定法。很多含铜物质（铜矿、铜盐、铜合金等）中铜含量的测定，常用碘量法。

胆矾 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 在弱酸性溶液中， $\text{Cu}^{2+}$  与过量的  $\text{KI}$  作用，生成  $\text{CuI}$  沉淀，同时析出  $\text{I}_2$ （在过

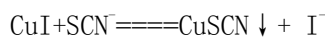
量  $I^-$  存在下, 以  $I_3^-$  形式存在)。反应式如下:



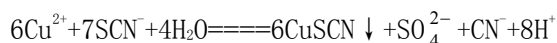
析出的  $I_2$  用  $Na_2S_2O_3$  标准溶液滴定, 以淀粉为指示剂, 蓝色消失时为终点。



$Cu^{2+}$  与  $I^-$  之间的反应是可逆的, 任何引起  $Cu^{2+}$  浓度减小 (如形成配合物等) 或引起  $CuI$  溶解度增加的因素均使反应不完全。若加入过量  $KI$ ,  $Cu^{2+}$  的还原趋于完全。由于  $CuI$  沉淀强烈吸附  $I_3^-$ , 使测定结果偏低, 故加入  $SCN^-$  使  $CuI$  ( $K_{sp}^\ominus = 1.1 \times 10^{-12}$ ) 转化为溶解度更小的  $CuSCN$  ( $K_{sp}^\ominus = 4.8 \times 10^{-15}$ ), 释放出被吸附的  $I_3^-$ , 并使反应更趋于完全:

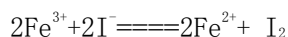


但  $SCN^-$  只能在接近终点时加入, 否则有可能直接还原  $Cu^{2+}$ , 使结果偏低:



溶液的 pH 一般控制在 3~4 之间, 酸度过低, 由于  $Cu^{2+}$  的水解, 使反应不完全, 结果偏低, 而且反应速率慢, 终点拖长; 酸度过高, 则  $I^-$  被空气中的  $O_2$  氧化为  $I_2$  ( $Cu^{2+}$  催化此反应), 使结果偏高。

$Fe^{3+}$  能氧化  $I^-$ :



故对测定有干扰, 可用  $NaF$  掩蔽。

#### 4.16.3 实验用品

##### 1. 仪器

酸式滴定管 (50mL)	碱式滴定管 (50mL)	量筒 (10mL, 100mL)
容量瓶 (250mL)	移液管 (25mL)	锥形瓶 (250mL)

##### 2. 药品

$6mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$	$KI$ (AR)	$K_2Cr_2O_7$ (AR)
10%KSCN	10%淀粉	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (试样)
$1mol \cdot L^{-1} HAc$	$0.1mol \cdot L^{-1} Na_2S_2O_3$	饱和 $NaF$

$0.1mol \cdot L^{-1} Na_2S_2O_3$  标准溶液的配制: 把  $25g Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  溶解在 1L 新煮沸并冷却了的蒸馏水中, 再加入  $0.1g Na_2CO_3$ , 溶液转入棕色瓶中, 放置一周后标定。

#### 4.16.4 实验步骤

##### 1. $Na_2S_2O_3$ 溶液的标定



准确称取 1.2g 左右（准确至 0.1mg）分析纯  $K_2Cr_2O_7$  于 250mL 烧杯中，加水溶解，定容于 250mL 容量瓶中。用移液管量分别取 25.00mL  $K_2Cr_2O_7$  于三个 250mL 锥形瓶中<sup>[1]</sup>，分别加 3gKI 及 10mL  $6mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$  溶液，在暗处放置 5min，加 100mL 蒸馏水稀释，用待标定的  $Na_2S_2O_3$  溶液滴至淡黄色，加入 2mL 1% 的淀粉溶液，继续滴定至溶液呈亮绿色即为终点。记下消耗  $Na_2S_2O_3$  的体积，计算其浓度。

## 2. 胆矾中 Cu 的测定

准确称取 0.5~0.7g（准确至 0.1mg）胆矾（ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ）样品三份，分别放入三个 250mL 锥形瓶中，加入 5mL  $1mol \cdot L^{-1}$  的 HAc 溶液，加入 100mL 蒸馏水稀释，加入 10mL 饱和 NaF 溶液和 1gKI，然后用  $Na_2S_2O_3$  标准溶液滴定至淡黄色，再加入 2mL 1% 的淀粉溶液，继续滴定至浅蓝色，然后加入 10mL 10%KSCN 溶液，继续滴定至蓝色刚好消失即为终点。记下消耗  $Na_2S_2O_3$  的体积，计算 Cu 的含量。

## 4. 16.5 数据处理

按以下公式分别计算  $Na_2S_2O_3$  标准溶液浓度及胆矾样品中铜的质量分数

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{6m(K_2Cr_2O_7) \times \frac{25.00}{250.0}}{M(K_2Cr_2O_7) \times V(Na_2S_2O_3)}$$

$$\omega(Cu) = \frac{c(Na_2S_2O_3) \times V(Na_2S_2O_3) \times M(Cu)}{m_s}$$

注释

[1]  $Na_2S_2O_3$  的标定也可准确称取三份约 0.12g（准确至 0.1mg）分析纯  $K_2Cr_2O_7$ ，分别加入三个 250mL 锥形瓶中，加 50mL 蒸馏水溶解，再按本方法以上步骤标定。其浓度计算式为：

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{6m(K_2Cr_2O_7)}{M(K_2Cr_2O_7) \times V(Na_2S_2O_3)}$$

问题讨论

1. 配制  $Na_2S_2O_3$  溶液时，为什么要用刚煮沸过并冷却了的蒸馏水配制？加入  $Na_2CO_3$  的作用是什么？
2. 测定  $Cu^{2+}$  时加入  $NH_4SCN$  (KSCN) 的作用是什么？
3. 淀粉加入过早有什么不好？

## 4.17 铜合金中铜含量的间接碘量法测定

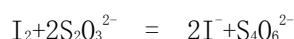
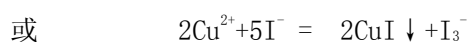
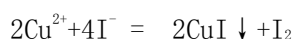
#### 4.17.1 实验目的

1. 掌握  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的配制及标定方法。
2. 了解间接碘量法测定铜的原理。
3. 学习铜合金试样的分解方法。

#### 4.17.2 实验原理

铜合金种类较多，主要有黄铜和各种青铜。铜合金中铜的含量一般采用碘量法测定。

在弱酸性溶液中 ( $\text{pH}=3\sim 4$ )， $\text{Cu}^{2+}$  与过量的  $\text{KI}$  作用，生成  $\text{CuI}$  沉淀和  $\text{I}_2$ ，析出的  $\text{I}_2$  以淀粉为指示剂，用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定。有关反应如下：



$\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{I}^-$  之间的反应是可逆的，任何引起  $\text{Cu}^{2+}$  浓度减小（如形成络合物等）或引起  $\text{CuI}$  溶解度增大的因素均使反应不完全，加入过量  $\text{KI}$ ，可使  $\text{Cu}^{2+}$  的还原趋于完全。但是， $\text{CuI}$  沉淀强烈吸附  $\text{I}_3^-$ ，又会使结果偏低。通常的办法是在近终点时加入硫氰酸盐，将  $\text{CuI}$  ( $K_{\text{sp}}=1.1 \times 10^{-12}$ ) 转化为溶解度更小的  $\text{CuSCN}$  沉淀 ( $K_{\text{sp}}=4.8 \times 10^{-15}$ )。在沉淀的转化过程中，吸附的碘被释放出来，从而被  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定，使分析结果的准确度得到提高。

硫氰酸盐应在接近终点时加入，否则  $\text{SCN}^-$  会还原大量存在的  $\text{I}_2$ ，致使测定结果偏低。溶液的  $\text{pH}$  值应控制在  $3.0\sim 4.0$  之间。酸度过低， $\text{Cu}^{2+}$  易水解，使反应不完全，结果偏低，而且反应速率慢，终点拖长；酸度过高，则  $\text{I}^-$  被空气中的氧氧化为  $\text{I}_2$  ( $\text{Cu}^{2+}$  催化此反应)，使结果偏高。

$\text{Fe}^{3+}$  能氧化  $\text{I}^-$ ，对测定有干扰，可加入  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  掩蔽。 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ （即  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ ）是一种很好的缓冲溶液，因  $\text{HF}$  的  $K_{\text{a}}=6.6 \times 10^{-4}$ ），故能使溶液的  $\text{pH}$  值保持在  $3.0\sim 4.0$  之间。

#### 4.17.3 主要试剂

1.  $\text{KI}$  固体 (AR)
2.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液 ( $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )：称取  $25\text{gNa}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  于烧杯中，加入  $300\sim 500\text{mL}$  新煮沸经冷却的蒸馏水，溶解后，加入约  $0.1\text{gNa}_2\text{CO}_3$ ，用新煮沸且冷却的蒸馏水稀释至  $1\text{L}$ ，贮存于棕色试剂瓶中，在暗处放置  $3\sim 5$  天后标定。
3. 淀粉溶液 ( $5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )：称取  $0.5\text{g}$  可溶性淀粉，加少量的水，搅匀，再加入  $100\text{mL}$  沸水，搅匀。若需放置，可加入少量  $\text{HgI}_2$  或  $\text{H}_3\text{BO}_3$  作防腐剂。
4.  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液 ( $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
5.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%)
6.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (固体)

7. 纯铜 ( $\omega > 99.9\%$ )
8.  $K_2Cr_2O_7$  标准溶液 ( $c_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
9.  $KIO_3$  基准物质
10.  $H_2SO_4$  溶液 ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
11.  $HCl$  ( $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即 1+1)
12.  $NH_4HF_2$  ( $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
13.  $HAc$  ( $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即 1+1)
14. 氨水 ( $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即 1+1)
15. 铜合金试样

#### 4.17.4 实验步骤

##### 1. $Na_2S_2O_3$ 溶液的标定。

###### (1) 用 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液标定

准确移取 25.00 mL  $K_2Cr_2O_7$  标准溶液于锥形瓶中, 加入 5 mL  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} HCl$  溶液、1 g KI 固体, 摇匀, 在暗处放置 5 min (让其反应完全) 后, 加入 100 mL 蒸馏水, 用待标定的  $Na_2S_2O_3$  溶液滴定至淡黄色, 然后加入  $2 \text{ mL } 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  淀粉指示剂, 继续滴定至溶液呈现亮绿色即为终点。平行标定三份, 计算  $c_{Na_2S_2O_3}$ 。

###### (2) 用纯铜标定

准确称取 0.2 g 左右纯铜, 置于 250 mL 烧杯中, 加入约 10 mL (1+1) 盐酸, 在摇动条件下逐滴加入 2~3 mL 30%  $H_2O_2$ , 至金属铜分解完全 ( $H_2O_2$  不应过量太多)。加热, 将多余的  $H_2O_2$  分解赶走, 然后定量转入 250 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度线, 摇匀。

准确移取 25.00 mL 纯铜溶液于 250 mL 锥形瓶中, 滴加 (1+1) 氨水至刚好产生沉淀, 然后加入 8 mL  $HAc$  溶液, 10 mL  $NH_4HF_2$  溶液, 10 mL KI 溶液, 用  $Na_2S_2O_3$  溶液滴定至淡黄色, 再加入  $3 \text{ mL } 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  淀粉溶液, 继续滴定至浅蓝色。再加入 10 mL  $NH_4SCN$  溶液, 继续滴定至溶液的蓝色消失即为终点, 记下所消耗的  $Na_2S_2O_3$  溶液的体积, 计算  $Na_2S_2O_3$  溶液的浓度。

###### (3) 用 $KIO_3$ 基准物质标定

准确称取 0.8917 g  $KIO_3$  基准物质于烧杯中, 加水溶解后, 定量转入 250 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 充分摇匀。吸取 25.00 mL  $KIO_3$  标准溶液 3 份, 分别置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KI$  溶液, 5 mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ , 加水稀释至约 100 mL, 立即用待标定的  $Na_2S_2O_3$  溶液滴定至浅黄色, 然后再加入 5 mL 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色变为无色即为终点。

##### 2. 铜合金中铜含量的测定。

准确称取黄铜试样 (质量分数为 80%~90%) 0.10~0.15 g, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL (1+1)

HCl 溶液，滴加约 2mL30% $H_2O_2$ ，加热使试样溶解完全后，继续加热使  $H_2O_2$  完全分解，然后煮沸 1~2min。冷却后，加 60mL 水，滴加 (1+1) 氨水直到溶液中刚刚有稳定的沉淀出现，然后加入 8mL (1+1) HAc，10mL $NH_4HF_2$  缓冲溶液，10mL KI 溶液，用  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $Na_2S_2O_3$  溶液滴定至浅黄色。再加 3mL  $5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  淀粉指示剂，滴定至浅蓝色后，加入 10mL $NH_4SCN$  溶液，继续滴定至蓝色消失。根据滴定所消耗的  $Na_2S_2O_3$  的体积计算 Cu 的含量（质量分数）。

#### 问题讨论

1. 碘量法测定铜时，为什么常加入  $NH_4HF_2$ ？为什么临近终点时加入  $NH_4SCN$ （或  $KSCN$ ）？
2. 已知  $E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{\ominus} = 0.159V$ ,  $E_{I_3^-}^{\ominus} = 0.545V$ ，为何本实验中  $Cu^{2+}$  却能将  $I^-$  离子氧化为  $I_2$ ？
3. 铜合金试样能否用  $HNO_3$  分解？本实验采用 HCl 和  $H_2O_2$  分解试样，试写出反应式。
4. 碘量法测定铜为什么要在弱酸性介质中进行？

### 4.18 维生素 C 片剂中维生素 C 含量的测定

#### （碘量法）

##### 4.18.1 目的

1. 熟悉碘标准溶液的配制与标定。
2. 熟悉直接碘量法测定维生素 C 的原理、方法和操作。

##### 4.18.2 原理

维生素 C 即抗坏血酸，分子式为  $C_6H_8O_6$ ，因为其分子中的烯二醇基具有还原性，所以能被  $I_2$  定量地氧化为二酮基而生成脱氢抗坏血酸：

其半反应式为：



由于维生素 C 的还原性很强，在空气中容易被氧化，特别是在碱性介质中更甚，因此测定时加入醋酸或偏磷酸-醋酸溶液使溶液呈弱酸性，以降低氧化速度，减少维生素 C 的损失。

测定时，可以直接用标准碘溶液滴定，也可以用间接法滴定。本实验采用直接滴定法测定。

##### 4.18.3 试剂

1.  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $Na_2S_2O_3$  标准溶液（配制和标定方法参见实验 14）
2.  $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $I_2$  标准溶液的配制 在 250mL 烧杯中加入 25mL 去离子水，称入 10gKI 和 6.5g $I_2$ ，

用玻璃棒轻轻研磨或搅拌至  $I_2$  全部溶解后，转移至棕色试剂瓶中，加水稀释至 500mL，摇匀，放暗处保存。

3. 0.2% (质量分数) 淀粉溶液

4.  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HOAc 溶液

5. 偏磷酸-醋酸溶液 取 15g 偏磷酸溶于 40mL 冰醋酸和 450mL 蒸馏水的混合液中，在冰箱中过滤，滤液保存在冰箱中，超过 10 天则需重新配制。

#### 4.18.4 步骤

1. 维生素 C 试样的准备：取 20 片维生素 C 药片称理，小心研成粉末，计算平均片重（以  $\text{g} \cdot \text{片}^{-1}$  计算）。准确称取适量药粉（相当于含 0.8~1.0g 维生素 C），以偏磷酸-醋酸溶液溶解，于 100mL 容量瓶中定容，摇匀后干过滤，弃去 10mL 左右的初滤液，收集续滤液备用。

2.  $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} I_2$  标准溶液浓度的标定：准确移取  $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液 25.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加水 25mL，加淀粉溶液 5mL，以待标定的  $I_2$  标准溶液的浓度。（要求几次标定的相对偏差不超过  $\pm 0.2\%$ 。）

3. 维生素 C 含量的测定：准确移取 25mL 上述维生素 C 制备液于 250mL 锥形瓶中，加淀粉溶液 5mL，立即以  $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} I_2$  标准溶液滴定至溶液恰呈蓝色稳定不褪，即为终点。计算每片维生素 C 药片中维生素 C 的含量（以  $\text{mg} \cdot \text{片}^{-1}$  表示）。

#### 4.18.5 注意事项

抗坏血酸会缓慢地氧化成脱氢抗坏血酸，所以制备液必须在每次实验时新鲜配制。

### 问题讨论

1. 试用标准氧化还原电极电势说明碘为什么能氧化抗坏血酸？
2. 为什么用偏磷酸-醋酸水溶液溶解及稀释试液？

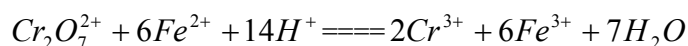
## 4.19 重铬酸钾法测定铁矿石中铁的含量

### 4.19.1 实验目的

1. 掌握重铬酸钾法定铁的基本原理及实验条件。
2. 学习矿样的酸分解及试液的预处理方法。
3. 了解氧化还原指示剂的变色原理。
4. 认识无汞定铁的意义，增强环保意识。

### 4.19.2 基本原理

用  $K_2Cr_2O_7$  滴定  $Fe^{2+}$ ，滴定反应为：



$K_2Cr_2O_7$  是基准物质，可直接配成标准溶液。由滴定消耗  $K_2Cr_2O_7$  溶液的体积、试样的体积及试样的质量即可计算出试样中铁的含量。

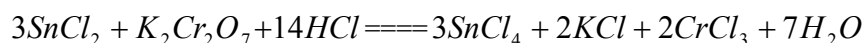
### 1. 矿石样品处理

铁矿石的种类很多，如磁铁矿 ( $Fe_3O_4$ )、赤铁矿 ( $Fe_2O_3$ )、菱铁矿 ( $FeCO_3$ ) 等。按照用酸处理时的作用可分为可溶性矿石和不可溶性矿石。不可溶性矿石是含量的大部分不溶解于盐酸的含铁硅酸矿石。要使这类矿石中全部的铁都进入溶液中必须采用特别的方法加以处理。例如，用氢氟酸处理，或用碳酸钠或其他熔剂进行半熔或全熔。可溶性矿石是可以直接用盐酸分解后进行分析的矿石。本实验室所提供样品中一部分含铁试样为可溶性矿石，一部分为不可溶性矿石，本实验室所测出的结果，只代表可溶性铁，即用浓盐酸处理试样时进入溶液中的铁。

将铁矿石处理分成粉末状（过 100 目标准筛）试样后，称取一定量试样在沙浴上用 HCl 分解，要避免沸腾以防止  $FeCl_3$  挥发损失。对于难溶解的试样可加些二氯化锡提高溶解速率。此时铁大部分以  $Fe^{3+}$  的形式进入溶液。大部分试样溶解后，溶液呈红棕色，即三氯化铁浓度较高，这时加热  $FeCl_3$  很易挥发，应在出现红棕色后，随时滴加  $SnCl_2$  溶液，使之保持浅黄色。

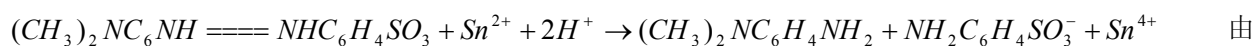
### 2. 还原三价铁

能够与重铬酸钾进行氧化还原反应的是铁  $Fe^{2+}$  的形式，因此在滴定前要进行预还原，使被测组分处于可滴定的价态。在热溶液中滴加二氯化锡使  $Fe^{3+}$  还原为  $Fe^{2+}$ 。但  $SnCl_2$  决不可多加，因为过量的  $SnCl_2$  依照下列消耗滴定溶液：



二氯化锡的加入量可以用预先加入的甲基橙来指示。因为  $Sn^{2+}$  将  $Fe^{3+}$  还原后，稍微过量的  $Sn^{2+}$  可将甲基橙还原为氢化甲基橙而褪色，表明  $SnCl_2$  已过量。 $Sn^{2+}$  还能继续使氢化甲基橙还原成 N, N-二甲基对苯胺和对氨基苯磺酸钠，从而略微过量的  $Sn^{2+}$  也被除去。其反应为：





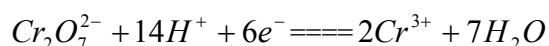
于这些反应不可逆，因此甲基橙的还原产物不消耗  $K_2Cr_2O_7$ 。

在加入  $SnCl_2$  前溶液是橙红色，以红为主，它是由  $FeCl_3$  的黄色和在酸性溶液中甲基橙的红色组成。当逐渐加入  $SnCl_2$  溶液以后， $FeCl_3$  的黄色逐渐减少，最后变成红色，说明大部分  $Fe^{3+}$  已还原为  $Fe^{2+}$ 。再滴  $SnCl_2$  溶液，用力摇动的情况下红色褪去说明  $SnCl_2$  的加入量合适。

$Fe^{3+}$  还原的酸度最好控制在  $4mol \cdot L^{-1}$ ，酸度过高  $SnCl_2$  先还原甲基橙，同时  $Cl^-$  也与  $K_2Cr_2O_7$  反应而产生干扰。酸度低于  $2mol \cdot L^{-1}$  则甲基橙褪色较慢。

### 3. 滴定条件

向还原后的溶液中加入蒸馏水稀释并立即用冷水冷却，加入  $H_2SO_4 - H_3PO_4$  混合酸、二苯胺磺酸钠指示剂，用  $K_2Cr_2O_7$  标准溶液滴定成紫红色为终点。滴定前加入  $H_3PO_4$  的目的有两个，一是  $H_3PO_4$  与  $Fe^{3+}$  配位后消除了  $FeCl_4^-$  黄色对终点颜色的影响；二是降低  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  电对的电极电势。 $K_2Cr_2O_7$  滴定  $Fe^{2+}$ （在  $1mol \cdot L^{-1} HCl$  介质中）的滴定突跃范围约为  $0.9 \sim 1.0V$ ，二苯胺磺酸钠的变色点在突跃范围之外，滴定误差大于  $0.1\%$ 。加入的  $H_3PO_4$  与  $Fe^{3+}$  配位使  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  的电极电势降低至  $0.61V$ ，突跃范围扩大至  $0.79 \sim 1.0V$ ，指示剂变色点进入突跃范围内。滴定反应：



在  $1mol \cdot L^{-1}$  的  $HCl$  溶液中  $E$  为  $1.00V$ 。计算滴定突跃时化学计量点前的  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  的  $E$ （在  $H_2SO_4 - H_3PO_4$  混酸溶液中）为

$$E = 0.61 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})}$$

此处  $c$  为平衡浓度。

实际上二价铁被空气中的氧所氧化进行得较缓慢，然而盐酸溶液，特别是在高温下此反应进行得相当快。相对来说，硫酸溶液比盐酸溶液中  $Fe^{2+}$  的氧化速率要慢，因此将  $H_2SO_4$  加入盐酸溶液中可使铁的氧化作用减缓。温度升高和有磷酸存在能加快二价铁受空气中氧气的氧化作用，因为此时  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  电对的电极电势和  $O_2/H_2O$  电对的电极电势差距增大。所以还原后应立即加入稀释用的冷蒸馏水，并

用流水冷却，冷却后立即滴定，免得在热溶液中已获得的  $Fe^{2+}$  又被空气中的氧气氧化为  $Fe^{3+}$ ，这也是滴定前才加入混酸而不是一开始就加入的原因。加水稀释的目的使为了降低  $Fe^{3+}$  和  $Cr^{3+}$  的浓度而使终点易观察。

#### 4. 指示剂

二苯胺磺酸钠结构式为：

在酸性溶液中标准电极电势为 0.84V ( $[H^+] = 0.1 mol \cdot L^{-1}$ )，氧化态为紫红色，还原态为无色，反应过程为

指示剂首先被氧化成无色的二苯联苯胺磺酸钠，然后进一步可逆的氧化，而产生紫色的全醌型二苯联苯胺磺酸紫。由于后一步（即从无色至紫色）是可逆的，所以终点的紫红色不太稳定，在实验中会观察到终点过后放置一会，紫色会变浅或变成灰紫色。二苯胺磺酸钠与  $K_2Cr_2O_7$  的反应很慢速，但  $K_2Cr_2O_7$  与  $Fe^{2+}$  之间反应能诱导此反应的进行。二苯胺磺酸钠消耗一定量的重铬酸钾，所以不能多加。指示剂配制过久，颜色变为深绿色则不能继续使用。

用重铬酸钾定铁的方法，当  $Cu^{2+}$ 、 $As(V) < 5mg$ ， $TiO_2 < 200mg$ ， $Mo(VI)0.5mg$  不干扰，含量高时可被  $SnCl_2$  还原，同时又能被  $K_2Cr_2O_7$  氧化， $Sb(V)$  和  $Sb(III)$  均有干扰。

以甲基橙作为指示剂除去过量的  $SnCl_2$ ，避免了经典方法中用  $HgCl_2$  除去过量  $SnCl_2$  时  $Hg^{2+}$  造成的环境污染，故称为无汞定铁法。无汞定铁法还可以采用  $SnCl_2 - TiCl_3$  还原法。该法已列为国家标准方法。

氧化还原滴定法易受空气中氧的影响，所以实验要一份一份地进行。

#### 4.19.3 实验用品

烘箱，沙浴盘，烧杯，移液管（25mL），滴定管，锥形瓶（250mL），容量瓶（250mL），表面皿，量筒。

$SnCl_2$ （10%溶液：10g  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  溶于 40mL 浓热  $HCl$  中，加水稀释至 100mL；5%溶液）， $HCl$ （浓）， $H_2SO_4 - H_3PO_4$  混酸（将 150mL 浓  $H_2SO_4$  缓缓加入 700mL 水中，冷却后加入 150mL  $H_3PO_4$ ），甲基橙（0.1%水溶液），二苯胺磺酸钠（0.2%水溶液）。



#### 4.19.4 实验步骤

##### 1. 配制 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液

将  $K_2Cr_2O_7$  在  $150\sim 180^\circ C$  烘 2h, 放入干燥器中冷却至室温。准确称  $0.6\sim 0.7g$  的  $K_2Cr_2O_7$  于小烧杯中, 加入溶解后移入 250mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。 $K_2Cr_2O_7$  固体的烘干、冷却工作由准备室预先进行。

##### 2. 试样溶解

准确称取铁矿石粉  $1\sim 1.5g$  于 250mL 烧杯中, 用几滴水润湿 (如果是刚洗过的湿烧杯, 称完样品观察一下, 样品已润湿则不必加水)。加入 20ml 浓  $HCl$ , 盖上表面皿, 在沙浴上加热。近沸, 不时摇动, 避免沸腾。如有黑色不溶残渣, 可滴加  $10\%SnCl_2$  20~30 滴助溶 (实验过程中要随时注意溶解情况, 实验室提供的试样有的很快溶解, 有的则需要加热 20~30 min)。如试样中铁的含量较高, 试样分解后溶液呈现红棕色, 这时应滴加  $SnCl_2$  溶液使溶液变成黄色。试样分解完全时, 剩余残渣几乎接近白色 ( $SiO_2$ , 个别试样为灰白色残渣)。稍冷用少量水吹洗表面皿及杯壁, 冷却后转移到 250mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

##### 3. 还原和滴定

移取试样溶液 25.00mL 于锥形瓶中, 加 8.00mL 浓  $HCl$ , 加热近沸, 加入 6 滴甲基橙, 边摇动锥形瓶边慢慢滴加  $10\%SnCl_2$ , 溶液由橙红变红, 再慢慢滴加  $5\%SnCl_2$  至溶液为浅粉色, 再用力摇几下粉红色退去 (如刚加入  $SnCl_2$  红色立刻退去, 说明  $SnCl_2$  已过量, 可补加 1 滴甲基橙, 以除去稍微量的  $SnCl_2$ , 此时溶液如浅粉色, 尚可。如补加一滴甲基橙后红色依然立刻退去, 则此份实验已失败, 需重作!)。注意, 一定要用力摇动下粉色退去, 此为实验成功的关键。然后立即加入蒸馏水 50mL,  $H_2SO_4 - H_3PO_4$  混酸 20mL (此两种溶液要在还原前准备好, 也可将水及  $H_2SO_4 - H_3PO_4$  混酸一起入到量筒中, 一量还原完毕, 立即加入)。用流水冷却至室温。加入二苯胺磺酸钠 4 滴, 立即用  $K_2Cr_2O_7$  标准滴定至稳定的紫红色 (出现蓝灰色时再加 1 滴) 既达终点。平行滴定 3 次。

#### 4.19.5 结果处理

##### 1、计算 $K_2Cr_2O_7$ 浓度

$$c(K_2Cr_2O_7) = \frac{m \times 1000}{294.18 \times 250.0}$$

式中,  $m$  称量  $K_2Cr_2O_7$  的质量。

2、计算试样中铁的质量分数:

$$w(Fe) = 6 \times \frac{cVM}{m_{\text{样}} \times (25.00 / 250.0) \times 1000} \times 100\%$$

式中,  $c$  为  $K_2Cr_2O_7$  溶液的浓度;  $V$  为  $K_2Cr_2O_7$  溶液的体积;  $M$  为  $Fe$  的摩尔质量;  $m_{\text{样}}$  为称量试样的质量。

问题讨论

- 1、测量铁矿石中铁的主要原理是什么? 写出计算  $Fe$  和  $Fe_2O_3$  的质量分数计算式。
- 2、溶解铁矿样时为什么能沸腾? 如出现沸腾时对结果有什么影响?
- 3、为什么在用  $SnCl_2$  还原  $Fe^{3+}$  时之前要加酸, 且加热而又不能沸腾? 如何控制好  $SnCl_2$  不过量?
4.  $K_2Cr_2O_7$  滴定  $Fe^{2+}$  前为什么要加入  $H_3PO_4$  后为什么立即滴定?
5. 经典的重铬酸钾测定  $Fe$  是怎么进行的? 采用无汞铁定法有什么意义? 无汞定铁除本实验所采用的方法外还有什么方法?

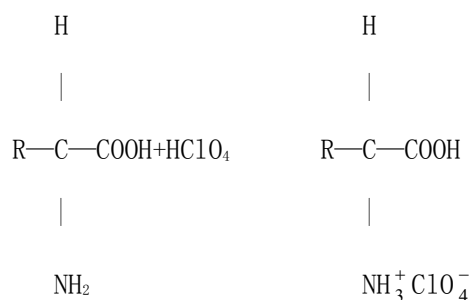
## 4.20 $\alpha$ -氨基酸含量的测定 (微型非水滴定法)

### 4.20.1 实验目的

1. 掌握非水滴定法的基本原理与特点。
2. 学习非水滴定法的基本操作。

### 4.20.2 实验原理

$\alpha$ -氨基酸的  $\alpha$  位碳原子上连有氨基和羧基, 故为两性物质, 但在水溶液里两者离解趋势很小, 溶液酸碱性均不明显 (如氨基乙酸的羧基电离  $H^+$  的  $K_a=2.5 \times 10^{-10}$ , 氨基接收  $H^+$  的  $K_b=2.2 \times 10^{-12}$ ), 故在水溶液中无法进行准确的滴定。但在非水介质中有可能被准确滴定。如在冰醋酸体系中, 用  $HClO_4$  的  $HAc$  溶液作滴定剂, 结晶紫作指示剂, 可准确滴定  $\alpha$ -氨基酸, 反应式如下:



生成物为呈酸性的  $\alpha$ -氨基酸介质中为黄色, pH=2 左右为蓝色, pH>3 时为紫色, 因而在此强酸滴定弱碱的反应中, 一般选由紫色变为稳定的蓝绿色或蓝色为终点, 若溶液呈现绿色或黄色则滴定过量, 在确定终点时, 可用电位计作参比。

若试样难溶于冰醋酸, 可加入一定量甲酸作助溶剂, 也可加入过量  $\text{HClO}_4$ -冰醋酸, 待样品溶解完全后用  $\text{NaAc}$ -冰醋酸返滴过量的  $\text{HClO}_4$ 。

$\text{HClO}_4$ -冰醋酸滴定剂常用邻苯二甲酸氢钾作基准物质进行标定, 反应为:

在标定中  $\text{HClO}_4$  有可能被析出, 但不影响标定结果。

本法主要针对  $\alpha$ -氨基酸的氨基进行测定, 也可以针对羧基来测定, 如在二甲基甲酰胺等碱性溶剂中, 以甲醇钾或季胺碱 ( $\text{RNOH}$ ) 等标准溶液来滴定, 指示剂可选百里酚蓝, 终点颜色由黄变蓝。

#### 4.20.3 仪器和试剂

1. 仪器: 3.000mL 微型滴定管, 50mL 容量瓶, 20mL 锥形瓶, 干燥小烧杯。

2. 试剂:

(1)  $\text{HClO}_4$ -冰醋酸(0.1mol/L): 在低于 25℃ 的 250mL 冰醋酸中缓慢边搅拌边加入 2mL 原装(70%~72%)  $\text{HClO}_4$ , 混匀后小心加入 4mL 乙酸酐, 搅拌均匀, 冷至室温, 放置过夜使水分与乙酸酐反应完全。

(2) 邻苯二甲酸氢钾基准物质: 在 105~110℃ 条件下干燥 2h, 在干燥器中用广口瓶保存备用。

(3) 结晶紫 ( $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 冰醋酸溶液

(4) 冰醋酸 (A. R)

(5) 乙酸酐 (A. R)

(6) 甲酸 (A. R)

(7)  $\alpha$ -氨基酸试样

#### 4.20.4 实验步骤

1.  $\text{HClO}_4$ -冰醋酸滴定剂的标定

准确称取 0.5g 左右  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  于小烧杯中, 加入 30mL 冰醋酸, 溶解后定量转移至 50mL 容量瓶内, 用冰醋酸稀释至刻度, 摇匀。移取 2mL 于锥形瓶内, 加 1 滴结晶紫指示剂, 用  $\text{HClO}_4$ -冰醋酸滴定至紫色转变为蓝绿色, 即为终点, 平行测定 3~5 份, 各次相对偏差应  $\leq \pm 0.2\%$ 。

2.  $\alpha$ -氨基酸含量测定

准确称取 0.2g 试样于小烧杯中, 加入 30mL 冰醋酸、2mL 乙酸酐与 4mL 甲酸, 搅拌, 若溶解度不高则可适量多加甲酸, 待试样溶解后定量转移至 50mL 容量瓶中, 用冰醋酸稀释至刻度, 摇匀。移取 5mL 试液, 加 1 滴结晶紫指示剂, 用  $\text{HClO}_4$ -冰醋酸滴至蓝绿色, 即为终点, 平行测定三次, 计算  $\alpha$ -氨基酸的质量分数。

#### 4.20.5 注意事项

1. 冰醋酸中的 pH 值定义与水中相同，但具体数值有区别，指示剂变色范围在 HAc 中与在水中有区别。
2. 乙酸酐可与水反应生成乙酸，脱去试液中的水分。
3. 在非水体系中，甲基紫和结晶紫变化状态相同，可以用甲基紫代替结晶紫作指示剂。
4. 冰醋酸在低于 15℃时会凝固结冰，而液态冰醋酸体积受温度影响较大，故本实验适宜在天气较暖的春、秋季或有空调的房间内进行。
5.  $\alpha$ -氨基酸可选乙氨酸（式量 75.07）、丙氨酸（89.09）、谷氨酸（147.13）、异白氨酸（131.13）等易溶于冰醋酸的氨基酸。
6. 在非水滴定中仪器必须干燥，否则会影响测定结果。

#### 问题讨论

1. 氨基乙酸在蒸馏水中以何种状态存在？
2. 乙酸酐的作用是什么？
3. 水与冰醋酸分别对  $\text{HClO}_4$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4$ ， $\text{HCl}$  和  $\text{HNO}_3$  是什么溶剂？

## 5 综合及设计性实验

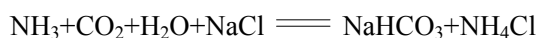
### 5.1 碳酸钠的制备及分析

#### 5.1.1 实验目的

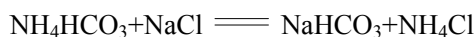
- 1、学会利用各种盐类溶解度的差异并通过复分解反应来制取一种盐的方法。
- 2、了解联合制碱法的反应原理。
- 3、掌握碳酸钠含量的测定方法。

#### 5.1.2 实验原理

碳酸钠又名苏打，工业上叫纯碱，用途广泛。工业上的联合制碱法是将二氧化碳和氨气通入氯化钠溶液中，生成碳酸氢钠，再在高温下灼烧，使它失去一部分二氧化碳，转化为碳酸钠。



第一个反应实质上是碳酸氢铵和氯化钠在水溶液中的复分解反应。在本实验中将直接用碳酸氢铵和氯化钠作用来制取碳酸氢钠：



$\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  同时存在于水溶液中，是一个复杂的四元交互体系，它们在水溶液中溶解度互相影响。不过，根据各纯净盐在不同温度下在水中溶解度的互相对比，也仍然可以粗略地判断出反应体系中分离几种盐的最佳条件和适宜操作步骤。各种纯净盐在水中的溶解度见表 47-1。

NaCl 等四种盐在不同温度下的溶解度(g/100g H<sub>2</sub>O)

盐 \ 温度/°C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
NaCl	35.7	35.8	36.0	36.3	36.6	37.0	37.3	37.8	38.4	39.0	39.8
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	11.9	15.8	21.0	27.0	—	—	—	—	—	—	—
NaHCO <sub>3</sub>	6.9	8.2	9.6	11.1	12.7	14.5	16.4	—	—	—	—
NH <sub>4</sub> Cl	29.4	33.3	37.2	41.4	45.8	50.4	55.2	60.2	65.6	71.3	71.3

当温度超过 35℃， $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  就开始分解，所以反应温度不能超过 35℃，但温度太低又影响了  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶解度，故反应温度不宜低于 30℃。另外从表 47-1 可以看出， $\text{NaHCO}_3$  在 30~35℃ 范围内溶解度在四种盐中是最低的，所以将研细的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  固体溶于  $\text{NaCl}$  浓溶液中，充分搅拌，就可以析出  $\text{NaHCO}_3$  晶体。经过滤、洗涤和干燥即可得到  $\text{NaHCO}_3$  晶体。加热  $\text{NaHCO}_3$ ，其分解产物就是  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

#### 5.1.3 仪器与试剂

烧杯；玻璃漏斗；布氏漏斗；吸滤瓶；水循环真空泵；大试管；酒精喷灯；瓷坩埚；坩埚钳；泥三角。

粗食盐水溶液 (24%~25%)；氢氧化钠 (3mol/L)；碳酸钠 (3mol/L)；盐酸 (6mol/L)；碳酸氢铵 (s)；

## 盐酸标准溶液

### 5.1.4 操作步骤

#### 1、碳酸钠的制备

##### (1) 化盐与精制

向 250mL 烧杯中加入 25mL 24%~25%的粗食盐水溶液,用 3mol/L NaOH 和 3mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 组成 1:1 (体积比) 的混合溶液调到 pH=11 左右,得到大量胶状沉淀。加热至沸,减压过滤,分离沉淀。将滤液用 6mol/L HCl 溶液调至 pH=7。

##### (2) 转化

加热滤液,控制溶液温度在 30~35℃之间,在不断搅拌的情况下,分多次将 11g 研细的碳酸氢铵加入滤液中,保温搅拌 30min,静置,减压过滤,得到 NaHCO<sub>3</sub> 晶体,用少量水洗涤两次,再抽干。

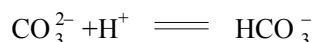
##### (3) 制纯碱

将抽干的 NaHCO<sub>3</sub> 放入瓷坩埚中,在酒精喷灯上灼烧 1h,即得纯碱,冷却到室温,称重。

#### 2、碳酸钠含量的测定

准确称取三份 0.25g 左右纯碱产品,分别放入锥形瓶中,用 100mL 蒸馏水溶解,加酚酞指示剂 2 滴,用已知准确浓度的盐酸溶液滴定至溶液由红色到近无色,记下所用盐酸的体积 V<sub>1</sub>,再加两滴甲基橙指示剂,这时溶液为黄色。继续用上述盐酸溶液滴定,使溶液由黄至橙,加热煮沸 1~2min,冷却后,溶液又为黄色,再用盐酸滴定至橙色,0.5min 不褪色为止。记下所用盐酸的总体积 V<sub>2</sub> (V<sub>2</sub> 包括 V<sub>1</sub>)。根据滴定数据,计算出 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 NaHCO<sub>3</sub> 的百分含量。最后计算纯碱的产率(理论产量按粗盐量的 90% 计算)。

提示: 第一步滴定以酚酞为指示剂,其滴定终点反应为



所以中和样品中全部 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 所消耗的盐酸体积为 V<sub>1</sub> 的 2 倍 (2V<sub>1</sub>), 而中和样品中 NaHCO<sub>3</sub> 消耗盐酸体积则为 V<sub>2</sub> - 2V<sub>1</sub>。

### 5.1.5 思考题

- 1、为什么计算 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 产率时要根据 NaCl 的用量? 影响 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 产率的因素有哪些?
- 2、氯化钠不预先提纯将对产品有何影响? 在该步骤中得到的沉淀主要是什么? 为什么氯化钠中的硫酸根离子不要求预先除去?

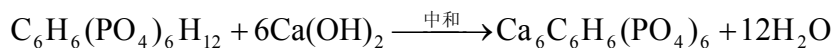
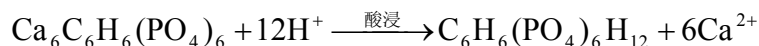
## 5.2 从米糠中提取植酸钙和干酪素

### 5.2.1 实验目的

- 1、了解农副产品的综合利用。
- 2、掌握从米糠中提取植酸钙和干酪素的工艺和方法。
- 3、了解植酸钙和干酪素的质量检测方法。
- 4、了解实验研究的方法和过程。

## 5.2.2 实验原理

植酸钙也称菲丁，学名：环己醇六磷酸酯钙盐。植酸钙在酸性（pH=2~2.5）溶液中能离解为易溶于水的植酸（肌醇六磷酸）和金属离子。利用这一性质，先用稀酸溶解米糠中的植酸，过滤，取滤液用石灰水中和使之沉淀，减压过滤（或离心分离），留取沉淀并干燥，便可得植酸钙。



干酪素又称酪朊或酪素，是一种含磷蛋白质。干酪素溶于稀碱液和浓酸，在弱酸中沉淀（pH=4.6）。基于这种性质，可将米糠浸入 NaOH 溶液（pH=12~13）中，使干酪素溶解，然后将提取液用酸调至 pH = 4~5，析出沉淀，减压过滤（或离心分离），留取沉淀并干燥，即得产品干酪素。

## 5.2.3 实验试剂、药品及仪器

### 1、试剂与药品、材料

HCl, NaOH, CaO, CuSO<sub>4</sub>, KI, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub>, 淀粉, 脱脂米糠或糠饼。

### 2、仪器

真空泵, 离心机, 电烘箱, 电磁搅拌器, 分析筛, 酸度计, 抽滤饼, 布氏漏斗等。

## 5.2.4 实验步骤

### 1、从脱脂糠饼中提取植酸钙

(1) 粉碎。以通过 20 目筛为宜。

(2) 浸泡。浸泡液通常选用稀 HCl 或稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 值以控制在 2.6~2.8 为宜；浸泡时间，常温下，夏天不少于 6hr, 冬天不少于 8hr；料—液比不低于 1:8。采用电磁搅拌器搅拌，浸泡 1~2hr 即可。

(3) 中和。离心分离或减压过滤，糠渣留作提取干酪素用，在分离液中加入已配制好的新鲜石灰乳[Ca(OH)<sub>2</sub>]中和，pH 值控制在 6.5~6.8 为宜。中和后静置，使植酸钙充分沉淀，倾出上层清液，再用清水洗涤 2~3 次，过滤，弃去滤液，制得湿植酸钙。

(4) 干燥。含水植酸钙会受到植酸酶的作用而分解，因此需烘干后存放在贴有标签的小瓶中。称量，计算产率。

(5) 植酸钙的质量检验。

#### a、水分测定

将样品研磨成粉末状，准确称取 2~3g 于铝盒中，在 105℃~110℃ 下烘 3hr，取出，放置在干燥器内冷却，称量；再烘干 30min，冷却，重复烘干至恒重。

$$w(\text{水分}) = \frac{m - m_1}{m} \times 100\%$$

#### b、磷的测定

准确称取 0.5000g 植酸钙于 50mL 烧杯中，加入 3mL 1mol·L<sup>-1</sup>HCl 溶解，分次加入 180mL H<sub>2</sub>O，再加入 20.00mL 0.25mol·L<sup>-1</sup>CuSO<sub>4</sub> 溶液，加 5.0mL 20% NaAc，定容至 250mL，然后过滤于干燥的瓶中，移取 25.00mL 放入碘量瓶中，加碘化钾 4.0g，摇匀暗处放置 10min，加入 2mL 淀粉指示剂，用 0.1mol/L 标准的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液滴至蓝色消失，同时作空白试验。

$$w(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)(V_{\text{空}} - V_{\text{样}}) \times 0.0782}{m_{\text{样}} \frac{25.00}{250.00}} \times 100\%$$

0.0782: 1mmol 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  相当于  $\text{P}_2\text{O}_5$  的质量 (g)。

### c、钙的测定

#### ① 试样灰化

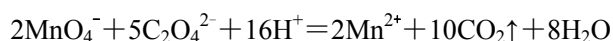
- (i) 坩埚的准备: 将洁净的坩埚经两次以上灼烧至恒重。
- (ii) 称样: 准确称取 0.5g 左右植酸钙试样于洁净恒重的坩埚中。
- (iii) 试样的灼烧与灰化。

将坩埚斜放在泥三角上(其底边放在泥三角的一边),把坩埚盖半掩地倚于坩埚口。先调节酒精喷灯火焰,用小火均匀地烘烤坩埚。待试样受热均匀后,将酒精喷灯移至坩埚底部,增大火焰,使有机物脱水、炭化、分解、氧化。灼烧也可在电炉上进行。然后将坩埚移入马弗炉中,调节温度为  $600^\circ\text{C}$ ,灰化 0.5hr。残渣为白色或浅灰色。

#### ② $\text{KMnO}_4$ 标准溶液浓度的配制和标定

- (i) 配制  $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$  溶液 250mL。

(ii) 标定: 准确称取  $0.13\sim 0.20\text{gNa}_2\text{C}_2\text{O}_4$  基准物质于 250mL 锥瓶中,先加入蒸馏水约 40mL 及  $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  10mL。待试样溶解后,加热至  $75\sim 80^\circ\text{C}$ ,立即用待标定的  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定,当被滴定溶液出现浅粉红色且  $15\sim 30\text{s}$  不消失即为滴定终点,平行标定 3 次



$$c(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)V(\text{KMnO}_4)} \times \frac{2}{5}$$

#### ③ 植酸钙中钙的测定

样品灰化后,用少量水将试样转入 400mL 烧杯中,加  $10\text{mL} \cdot 6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸,加热使样品全部溶解,并加水稀释到约 200mL,加入  $35\text{mL} 0.25\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液,若有沉淀生成,则滴加  $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸至沉淀溶解。然后加甲基橙 2 滴,加热至  $70\sim 80^\circ\text{C}$ ,滴加  $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  使溶液恰好由红色变为黄色,并过量 5 滴。在低温电热板上(或水浴上)陈化 30min。冷却后过滤,将烧杯中的沉淀洗涤数次后转入漏斗中,继续洗净沉淀至无  $\text{Cl}^-$ (承接液在  $\text{HNO}_3$  介质中以  $\text{AgNO}_3$  检查),将带有沉淀的滤纸铺在原烧杯内壁上,用  $50\text{mL} 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  将沉淀由滤纸洗入烧杯中,再用洗瓶洗 2 次,加蒸馏水使总体积约为 100mL,加热至  $70\sim 80^\circ\text{C}$ ,用  $\text{KMnO}_4$  标液滴定至溶液呈淡红色,再将滤纸搅入溶液中,若溶液褪色,则继续滴定,直至出现的淡红色 30s 内不消失即为终点,记录用去的标准  $\text{KMnO}_4$  溶液的体积  $V$ ,按同样的步骤进行空白试验,消耗的标准  $\text{KMnO}_4$  的体积为  $V_0$ ,则

$$w(\text{Ca}^{2+}) = \frac{(V-V_0)c(\text{KMnO}_4) \times \frac{5}{2} \times M(\text{Ca}^{2+})}{m} \times 100\%$$

d、淀粉的定性试验: 取样品少许,加入  $\text{I}_2$  的  $\text{KI}$  溶液,若无蓝色出现,即无淀粉杂质。

e、pH 值的测定: 将 1.0g 样品放入 10.0mL 水中浸泡 30min,用精密 pH 试纸测定浸泡液的 pH 值。

## 2、用提取植酸钙后的糠渣制取干酪素

(1) 将提取植酸钙后的糠渣倒入烧杯中,按原料量加入 5 倍的  $60^\circ\text{C}$  温水,控制 pH 值在 13 左右(用  $25\%\text{NaOH}$  调节酸度),并在  $50\sim 55^\circ\text{C}$  之间保温搅拌 1hr,稍冷后过滤得澄清溶液。再在澄清溶液中用  $5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{HCl}$  调节  $\text{pH} = 4\sim 5$ ,有沉淀析出,静置 10min 后过滤。滤饼经反复水洗,然后控温在  $50\sim 55^\circ\text{C}$  减压干燥,即得产品干酪素。装入已知质量的贴有标签的小瓶中,称量,计算产率,并初步评价产品的质量。

#### (2) 质量检验



- a、感官指标
  - 颜色、颗粒、纯度
- b、理化指标
  - 水份、脂肪、灰分、酸度

### 5.2.5 数据记录与处理

- 1、从脱脂糠饼中提取植酸钙
  - (1) 从脱脂糠饼中提取植酸钙  
脱脂糠饼的质量 /g  
植酸钙的质量 /g  
产率 /%
  - (2) 植酸钙的质量分析
    - a、水份测定
    - b、磷的测定
      - ①  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液浓度的标定
      - ② 磷的测定
    - c、钙的测定
      - ①  $\text{KMnO}_4$  标准溶液浓度的标定
      - ② 钙的测定
    - d、淀粉的定性试验
    - e、pH 值的测定
  - 2、从提取植酸钙的糠渣中提取干酪素
    - (1) 从提取植酸钙的糠渣中提取干酪素
    - (2) 干酪素的质量检验
      - a、感官指标的检测结果（与 GB5424-85，国家一级标准对比）
      - b、干酪素理化指标的检测结果（与 GB5424-85，国家一级标准对比）

### 5.2.6 结果分析及改进措施

对产率、产品质量进行分析、讨论，提出解决问题的办法和途径。

## 5.3 五水合硫酸铜的制备及分析

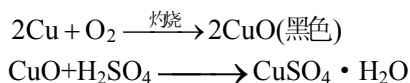
### 5.3.1 实验目的

- 1、学习以废铜和工业硫酸为主要原料制备  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的原理和方法；
- 2、掌握并巩固无机制备过程中灼烧、水浴加热、减压过滤、结晶等基本操作；
- 3、进一步掌握间接碘量法测定铜的原理和方法；
- 4、了解化合物中结晶水含量测定的原理和方法；
- 5、初步了解热重、差热分析的原理和方法。

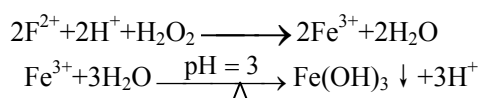
### 5.3.2 实验原理

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  俗称蓝矾、胆矾或孔雀石。是蓝色透明三斜晶体。在空气中缓慢风化。易溶于水，难溶于无水乙醇。加热时失水，当加热至  $258^\circ\text{C}$  失去全部结晶水而成为白色无水  $\text{CuSO}_4$ 。无水  $\text{CuSO}_4$  易吸水变蓝，利用此特性来检验某些液态有机物中微量的水。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  用途广泛, 如用于棉及丝织品印染的媒染剂、农业的杀虫剂、水的杀菌剂、木材防腐剂、铜的电镀等。同时, 还大量用于有色金属选矿(浮选)工业、船舶油漆工业及其他化工原料的制造。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的生产方法有多种, 如电解液法、废铜法、氧化铜法、白冰铜法、二氧化硫法。工业上常用电解液法, 方法是将电解液与铜粉作用后, 经冷却结晶分离, 干燥而制得。本实验选择以废铜和工业硫酸为主要原料制备  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的方法, 先将铜粉灼烧成氧化铜, 然后再将氧化铜溶于一定浓度的硫酸中。反应如下:



由于废铜及工业硫酸不纯, 制得的溶液中除生成硫酸铜外, 还含有其他一些可溶性或不溶性的杂质。不溶性杂质在过滤时可除去, 可溶性杂质  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ , 一般需用氧化剂(如  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 然后调节 pH 值, 并控制至  $\text{pH}=3\sim 4$  (注意不要使溶液  $\text{pH} \geq 4$ , 若 pH 值过大, 会析出碱式硫酸铜的沉淀, 影响产品的质量和产量), 再加热煮沸, 使  $\text{Fe}^{3+}$  水解成为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀而除去。反应如下:



将除去杂质的  $\text{CuSO}_4$  溶液进行蒸发, 冷却结晶, 减压过滤后得到蓝色  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

### 5.3.3 仪器和药品

仪器: 托盘天平、煤气灯、瓷坩埚、坩埚钳、泥三角、铁架台、布氏漏斗、吸滤瓶、烧杯、点滴板、玻璃棒、量筒、蒸发皿、滤纸、剪刀、微机差热天平、电子分析天平、泥三角、研钵、干燥器、砂浴、温度计、碎滤纸。

药品:  $\text{Cu}$  粉、 $\text{H}_2\text{SO}_4(3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2(3\%)$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 、 $\text{CuCO}_3(\text{C.P.})$ 、pH 试纸、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$  标准溶液、固体  $\text{KI}(\text{A.R.})$ 、 $\text{KSCN}$  溶液(10%)、 $\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 、淀粉溶液(0.5%)。

### 5.3.4 实验步骤

#### 1、氧化铜的制备

把洗净的瓷坩埚经充分灼烧干燥并冷却后, 在托盘天平上称取 3.0g 废  $\text{Cu}$  粉放入其内。将坩埚置于泥三角上, 用煤气灯氧化焰小火微热, 使坩埚均匀受热, 待  $\text{Cu}$  粉干燥后, 加大火焰用高温灼烧, 并不断搅拌, 搅拌时必须用坩埚钳夹住坩埚, 以免打翻坩埚或使坩埚从泥三角上掉落。灼烧至  $\text{Cu}$  粉完全转化为黑色  $\text{CuO}$  (约 20min), 停止加热并冷却至室温。

#### 2、粗 $\text{CuSO}_4$ 溶液的制备

将冷却后的  $\text{CuO}$  倒入 100ml 小烧杯中, 加入 18ml  $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  (工业纯), 微热使之溶解。

#### 3、 $\text{CuSO}_4$ 溶液的精制

在粗  $\text{CuSO}_4$  溶液中, 滴加 2ml 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 将溶液加热, 检验溶液中是否还存在  $\text{Fe}^{2+}$  (如何检验)。当  $\text{Fe}^{2+}$  完全氧化后, 慢慢加入  $\text{CuCO}_3$  粉末, 同时不断搅拌直到溶液  $\text{pH}=3$ , 在此过程中, 要不断地用 pH 试纸测试溶液的 pH 值, 控制溶液  $\text{pH}=3$ , 再加热至沸(为什么?) 趁热减压过滤, 将滤液转移至洁净的烧杯中。

#### 4、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体的制备

在精制后的  $\text{CuSO}_4$  溶液中, 滴加  $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化, 调节溶液至  $\text{pH}=1$  后, 转移至洁净的蒸发皿中, 水浴加热蒸发至液面出现晶膜时停止。在室温下冷却至晶体析出。然后减压过滤, 晶体用滤纸吸干后, 称重。计算产率。

#### 5、硫酸铜中铜含量的测定

准确称取  $\text{CuSO}_4$  试样 0.5~0.6 克置于 250ml 锥形瓶中, 加入 5ml  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  和 100ml 水使之完全溶解(或吸取相当量的  $\text{CuSO}_4$  试液于锥形瓶, 加水 25ml), 加入 1.2g 固体  $\text{KI}$ , 立即用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

标准溶液滴定至呈浅黄色。然后再加入 5ml 0.5%淀粉溶液，继续滴至呈浅蓝色，再加入 10%KSCN 溶液 10mL，振摇数秒后，溶液又转为深蓝色，再用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴至蓝色恰好消失即为终点，此时溶液为米色或白色悬浮液。平行测定三次，计算试样的含铜量。

## 6、重量法测定硫酸铜中结晶水

### (1) 恒重坩埚

将一洗净的坩埚及盖置于泥三角上，用小火烘干，然后用氧化焰灼烧至红热（或在马弗炉中于 280℃灼烧 20min），将坩埚冷却至红热消失后，再用坩埚钳将其移入干燥器中，冷却至室温（注意：热坩埚放入干燥器以后，一定要在短时间内将干燥器的盖子打开 1~2 次，以免造成负压难以打开）。用分析天平称重。重复灼烧、冷却、称重、直至恒重。

### (2) 水合硫酸铜的脱水

①用托盘天平称取 1.5g 自制水合硫酸铜晶体，放入研钵中研细后用牛角勺将其转移至已恒重的坩埚中，均匀铺一层，用分析天平准确称量坩埚及水合硫酸铜的总质量，减去已恒重坩埚的质量，即为水合硫酸铜的质量。

②将已称量的内装水合硫酸铜晶体的坩埚置于砂浴中，使其 3/4 体积埋入砂内，再在靠近坩埚的砂中插入一支温度计（量程：0~350℃），其末端应与坩埚底部大致处于同一水平。

③加热砂浴至 210℃，然后慢慢升温至 280℃左右。当坩埚内粉末由蓝色全部变为白色时，停止加热（约需 15~20min）。以上脱水过程也可在马弗炉中进行。用干净的坩埚钳将坩埚移入干燥器内，冷却至室温。

④用干净滤纸碎片将坩埚外壁揩干净后，在分析天平上称量坩埚及脱水硫酸铜的总质量（注意称量时间不宜过长，否则无水硫酸铜会吸收空气中的水分使称量不准）。重复砂浴加热、冷却、称重，直至“恒温”（本实验要求两次称重之差 $\leq 1\text{mg}$ ）。实验后将无水硫酸铜倒入回收瓶中。

将实验数据填入下表中。

空坩埚质量/g			空坩埚+硫酸铜 样品的质量/g	加热后坩埚+失水样品质量/g			$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 样品质量/g	样品中结晶 水的质量/g
第一次 称量	第一次 称量	平均 值		第一次 称量	第一次 称量	平均值		

### (3) 数据处理

由实验所得数据，计算每摩尔硫酸铜结晶水的物质的量，确定水合硫酸铜的化学式。

每摩尔硫酸铜中结晶水的物质的量：\_\_\_\_\_。

水合硫酸铜的化学式：\_\_\_\_\_。

## 7、热重及差热分析法测定硫酸铜中的结晶水及其热稳定性

(1) 仪器通电预热 先检查测量（电控）箱，TG 量程选择开关应在 500mg 档，DTA、DTG 输入短路开关（zero）均置零（即按下状态），温控箱的电炉加热开关（heating）必须处于关的位置（未按下状态，指示灯不亮）。然后按下测量箱和温控箱上的电源开关，预热 30min。

(2) 样品称量 在分析天平上准确称量空坩埚，用镊子将坩埚夹取到天平箱外，用试样勺装入 5~10mg 已研细的样品（坩埚装样后，可轻墩几下），再放回天平上准确称量，记下数据。

(3) 放置样品坩埚 凡是从天平样品座上取下或装上坩埚时，TG 量程一定旋到 500mg 档，DTG 开关（zero）置零（按下状态）。在放置坩埚前，先起升高温炉，双手托住高温炉下部两侧的左右托板，慢慢向上抬起，待副导柱脱离上隔板后，以主导柱为旋转中心，逆时针旋转炉体 90°，轻放后使炉子停在此位置上。此时可看到天平样品座组件（注意保护好！）及顶部的热偶板，其中一侧已放置装好参

比物的坩埚（参比物是在试温区内对热高度稳定的物质，如  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ），另一侧为试样热偶板，将装好试样的坩埚用镊子夹住，手不要抖动，轻轻放在上面（以免损坏天平吊带！）。装好坩埚后，用双手托住高温下部的左右托板，顺时针旋转回原位置，待副导柱对准上隔板的柱孔时，再轻轻放下高温炉，样品及高温炉即装好。

(4) 开冷却水

(5) 测量箱各量程开关的选择 将 TG 的“mg”按钮按下，TG 量程选择开关旋转至 10mg 档，TG 显示开关处于按下状态，用电调零电位器调解使显示表为零或附近正值，DTA 量程开关选择  $100\ \mu\text{V}$  档。天平稳定后 DTG 量程开关旋转至 10mV/min 档。最后按下 DTA、DTG 测量开关。

(6) 打开微机，输入参数 先按下显示器开关，再开主机电源。进入热分析数据采集程序，根据程序进行操作。当提示是否减空白时，我们选择不减空白的方法，键入“N”。当进入设置操作者、操作日期和试验参数菜单时，按要求输入各种参数和 DTA 量程、TG 量程、DTG 量程、样品重量等等，试样序号可向教师询问。当进入温度设置菜单后，键入起始温度 ( $T_0=15^\circ\text{C}$ )； $r$  为升温速率输入“5” ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )， $u$  (upper temperature controlled) 为最高升温温度，输入 350。 $h$  (holding time) 保持时间。我们不需要保持时间。根据提示操作，即进入数据采集的提示：按“1”键可重新输入，按“2”键继续，显示当前炉温，并提示下一步：如按空格键则采样开始（注意先不要按空格键）。

(7) 电炉升温 观察温控仪偏差表的指针，用下方的旋钮将其调到中线左侧附近，再按下电炉开关“Heating”键，最后按下微机键盘的空格键，电炉开始升温。微机屏幕显示出由四个坐标轴组成的框图，每隔  $0.25^\circ\text{C}$  或  $0.5^\circ\text{C}$  采集一次数据，随着采样点的增加，在屏幕上形成四条曲线，从上至下依次为 TG、DTA、DTG、T 曲线。

(8) 停止升温 升温达到设定的最高温度时，会自动停止采样。未达到时可进行人为干预（停止采样），方法是按“C”键，采样停止后即转入数据存贮程序。本实验当炉温到达二百多度，第三步失水完成后（TG 已出现明显的平台）即可人为停止采样（按“C”键）。即刻按电炉加热键，指示灯灭，停止加热。将其他键复原：TG 量程开关转到 500mg 档，DTG、DTA 输入开关（zero）置零，最后关上测量箱、温控箱的电源。

(9) 数据存贮 停止采样后，屏幕提示 B 磁盘是否准备好？按“Y”键后，又提示按“S”键准备存贮，再按任何键存贮开始。存贮时屏幕显示磁盘正在存贮操作，B 驱动器灯亮。当灯灭后表示数据存贮完毕并提示“转入菜单吗？按“Y”回到采样主菜单。

(10) 数据处理 返回采样主菜单后，键入“6”则进入热分析数据处理菜单。分别按“1”、“2”、“3”键，依次进行 TG 数据处理，DTG 数据处理，温度处理。当进入 TG 处理时，因本样品分三个阶段失水，所以需依次进行三次处理，分别选择三个处理区间，即失水前后的四个平台。由于第一段失水的滞后与第二段失水有些交叉，所以平台不明显，只能看到曲线的拐点（参考 DTA、DTG 曲线现象较明显），应当以此拐点作为第二个平台进行数据处理。每次处理时都将放大系数键入“1”倍，处理后会显示出起始温度  $T_1$ 、外推起始温度  $T_e$  和终止温度  $T_c$ 、失重量、失重百分率（记录下来）。在 DTG 的数据处理中，我们只测一个点即失水速率最大的那点（峰值最高点）。为此可将左光标定在基线上，右光标定在峰值最高处。温度的处理是针对 DTA 曲线的，因分三段失水所以需要依次进行三次处理，每次处理都将处理区间定在各段的左右基线上。当数据处理结束后，再返回到采样主菜单。

(11) 多功能绘图 打开绘图仪电源开关，放置好记录笔、绘图纸（A4 复印纸）。当返回采样主菜单后键入“8”，进入多功能绘图菜单，再键入“1”，即进入 TG-DTG-DTA 绘图程序。输入图形放大倍数“1”倍，绘图仪自动绘图，打印出数据。绘图结束后，收好记录笔，归位。先关闭微机主机，再关闭显示器，再将绘图仪关闭。

(12) 待温度降至室温关闭冷却水。

(13) 数据处理

根据打印的数据分别计算第三步、第二步、第一步失去结晶水的个数，写出每步失水的外推初始分解温度 ( $T_e$ )，并与结构对照，分析这五个结晶水的不同热稳定性。

### 5.3.5 思考题

- 1、在粗  $\text{CuSO}_4$  溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  杂质为什么要氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  后再除去？为什么要调节溶液的  $\text{pH}=3$ ？ $\text{pH}$  值太大或太小有何影响？
- 2、为什么要在精制后的  $\text{CuSO}_4$  溶液中调节  $\text{pH}=1$  使溶液呈强酸性？
- 3、蒸发、结晶制备  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  时，为什么刚出现晶膜即停止加热而不能将溶液蒸干？
- 4、如何清洗坩埚中的残余物  $\text{Cu}$  和  $\text{CuO}$  等？
- 5、固液分离有哪些方法？根据什么原则选择固液分离的方法？

## 5.4 硫酸亚铁铵的制备与含量测定

### 5.4.1 实验目的

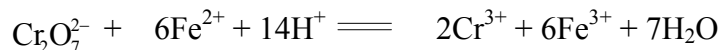
- 1、练习水浴加热、常压过滤、减压过滤和蒸发浓缩等基本操作。
- 2、了解复盐制备的一般方法。
- 3、掌握重铬酸钾法测铁的原理和方法。

### 5.4.2 实验原理

铁与稀硫酸反应生成硫酸亚铁，将溶液加热浓缩后再冷至室温，过滤即可得到  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  晶体（即绿矾）。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  晶体在空气中会逐渐风化失去部分结晶水，也较易被氧化成黄褐色的碱式铁（III）盐。

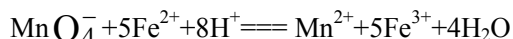
将等物质的量的硫酸亚铁与硫酸铵溶液混合，即生成溶解度较小的浅绿色复盐硫酸亚铁铵  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，它比一般的亚铁盐稳定，常作亚铁试剂使用。

在酸性溶液中，硫酸亚铁铵中的亚铁可与  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  定量反应，其反应式为：



依据此反应，可以二苯胺磺酸钠为指示剂，用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液滴定溶液中的铁，其终点时由绿色变为紫色或蓝紫色。根据  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液的体积和浓度计算试样中硫酸亚铁铵或  $\text{Fe}^{2+}$  的含量。

硫酸亚铁铵中  $\text{Fe}^{2+}$  的含量也可用  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定，其反应式为：



### 5.4.3 实验试剂

铁屑；  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （10%水溶液）；  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液（ $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）；  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ （固体）；  
 $\text{KMnO}_4$  溶液（ $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，请参考有关文献标定）；  $\text{MnSO}_4$  溶液（ $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）；  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液（ $0.020\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，请参考有关文献配制）；  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液（85%水溶液）；  
二苯胺磺酸钠（0.2%水溶液）；  $\text{KSCN}$ （25%）； 乙醇（95%）；  $\text{HCl}$ （ $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）  
 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ （AR）

### 5.4.4 实验步骤

#### 1、铁屑的预处理

称取 4g 铁屑于小烧杯中，加入 15mL 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液，水浴加热 10min。倾去溶液，并用水冲洗铁屑至中性。若为废白铁屑，则加 10mL  $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸溶液（代替  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液）浸泡，直至铁屑由银白色变成灰色，以除去铁表面的锌层，然后倾去溶液，用水洗净铁屑。

#### 2、硫酸亚铁的制备

将铁屑转入锥形瓶内，并向其中加入 30mL  $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，置于水浴上加热，使铁屑与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应至气泡冒出速度很慢为止。反应过程中注意补充水分，保持溶液原有体积，以避免硫酸亚铁析出。停止反应后，趁热减压过滤，用少量热水洗涤锥形瓶及铁屑残渣，及时将滤液转入蒸发皿中。收集铁屑残渣，用水洗净，用滤纸吸干后称重。根据已反应的铁屑量计算理论产量。

### 3、硫酸亚铁铵的制备

根据上面反应消耗的铁的量，按 Fe 与  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  摩尔比为 1: 1 的比例，称取适量  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  固体，将其配成饱和溶液后加入到上述  $\text{FeSO}_4$  溶液中。在水浴上蒸发浓缩至表面出现晶体薄膜为止。放置，让其自然冷却，然后减压过滤除去母液，将晶体转移至表面皿上，晾干，称重，计算产率。

### 4、铁(III)的限量分析

(1)铁(III)标准溶液的配制：称取 0.2158 g  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，溶于少量水中，加 2 mL  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ，移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液  $\rho(\text{Fe}^{3+}) = 0.1000\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(2)标准色阶的配制：依次取 0.50 mL，1.00 mL，2.00 mL 铁(III)标准溶液分别置于 25 mL 比色管中，各加入 2 mL  $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  和 1 mL 25% KSCN 溶液，用去离子水稀释至刻度，摇匀，分别配制成相当于一、二、三级试剂的标准液。

三个不同等级  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{FeSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  中  $\text{Fe}^{3+}$  含量，见下表：

产品级别	一级	二级	三级
含 $\text{Fe}^{3+}$ 量/mg	0.05	0.1	0.2

(3)产品级别的确定 称取 1.0 g 产品于 25 mL 比色管中，用 15 mL 去离子水溶解，再加入 2 mL  $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  和 1 mL 25% 的 KSCN 溶液，加水稀释至 25 mL，摇匀。与标准色阶进行目视比色，确定产品级别。

此产品分析方法是成品配制成溶液与各标准溶液进行比色，以确定杂质含量范围。如果成品溶液的颜色不深于标准溶液，则认为杂质含量低于某一规定限度，所以这种分析方法称为限量分析。

### 5、硫酸亚铁铵含量的测定

用差减法分别准确称取 0.7~0.9g (准确至 0.1 mg)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{FeSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  样品三份，分别放入三个 250 mL 锥形瓶中，各加 20 mL  $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ，100 mL 水，滴加 6~8 滴二苯胺磺酸钠指示剂，摇匀后立即用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液滴定至溶液出现深绿色时，加 5.0 mL 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，继续滴定至溶液变为紫色或蓝紫色即为终点。

## 5.4.5 思考题

- 1、在制备  $\text{FeSO}_4$  时，是 Fe 过量还是  $\text{H}_2\text{SO}_4$  过量？为什么？
- 2、在铁与硫酸反应及蒸发浓缩溶液时，为什么采用水浴加热？浓缩  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{FeSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  时能否浓缩至干，为什么？
- 3、用重铬酸钾溶液滴定硫酸亚铁铵时，为什么向溶液中加入  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液？

## 5.5 纯水的制备与检验

### 5.5.1 实验目的

- 1、了解蒸馏法和离子交换法制备纯水的基本原理和操作方法
- 2、学习离子交换树脂的使用方法
- 3、学习蒸馏装置的组装方法

### 5.5.2 实验原理

## 1、蒸馏水制备技术

自来水中常含有  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、 $HCO_3^-$  及某些气体等杂质。用它配制溶液时这些杂质可能会与溶液中的溶质起化学反应而使溶液变质失效；也可能对实验现象或结果产生不良的干扰和影响。因而一般情况下溶液的配制都要用纯水。实验室中常用的纯水是蒸馏水或去离子水。

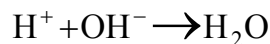
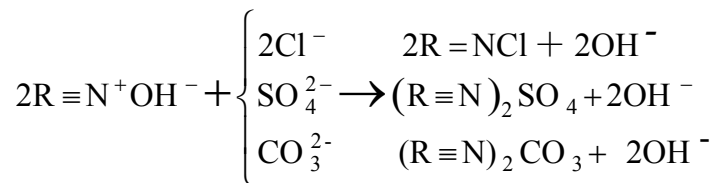
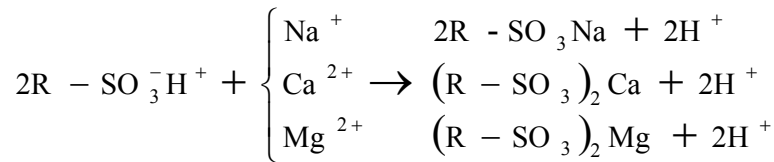
将自来水经过蒸馏器蒸馏，所产生的蒸汽经冷凝即得到蒸馏水。由于绝大部分无机盐都不挥发，因此蒸馏水较纯净，适用于一般溶液的配制；若需纯度更高的蒸馏水，可将第一次蒸馏得到的蒸馏水再次进行蒸馏。

实验室常用电热蒸馏水器制备蒸馏水，电热蒸馏水器可分为一次蒸馏水器和二次蒸馏水器。

## 2、去离子水制备技术

离子交换法制备纯水是利用离子交换树脂活性基团上具有离子交换能力的  $H^+$  和  $OH^-$  与水中阳、阴离子杂质进行交换，将水中的阳、阴离子杂质截留在树脂上，进入水中的  $H^+$  和  $OH^-$  重新结合成水而达到纯化水的目的。

凡能与阳离子起交换作用的树脂称为阳离子交换树脂，与阴离子起交换作用的树脂则称为阴离子交换树脂，它们都为固态有机高分子聚合物（其骨架用 R 表示）。如实验室用含有磺酸基团的强酸型离子交换树脂  $R-SO_3H$  和含有季胺盐基团的强碱型离子交换树脂  $R\equiv NOH$  就分别为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂，其与水中的阳、阴离子杂质的交换反应为：



制备纯水时，树脂是装在离子交换柱内的，图 51-1 为联合床式离子交换制纯水装置的示意图。其柱 1 装阳离子交换树脂，用以去除自来水的阳离子杂质；柱 2 装阴离子交换树脂，用以去除自来水中的阴离子；柱 3 是一定量的阴、阳离子交换树脂混装，用以进一步脱除水中的杂质离子，以提高出水的纯度，同时保持出水中性。

树脂使用一个阶段后因活性基团上的  $H^+$ 、 $OH^-$  都被交换用完，便会失效，此时可分别用强酸或强碱浸泡再生，脱除树脂上所截留的阳、阴离子，使之重新转型为  $H^+$ 、 $OH^-$ ，才可再用来制备纯水。

### (1) 新树脂的处理

新购的树脂常含有一些未参与反应的低分子物质和组分的分解产物，含有一些金属离子杂质、色素和灰沙此外，出厂的树脂一般为钠型（阳离子树脂）和氯型（阴树脂）。因而在使用前应对它们进行处理——除去杂质和转需要的类型。

①水洗。将新购的树脂置于塑料容器内，用清水漂搅动，然后静置，直到排水清晰为止。然后用水浸泡

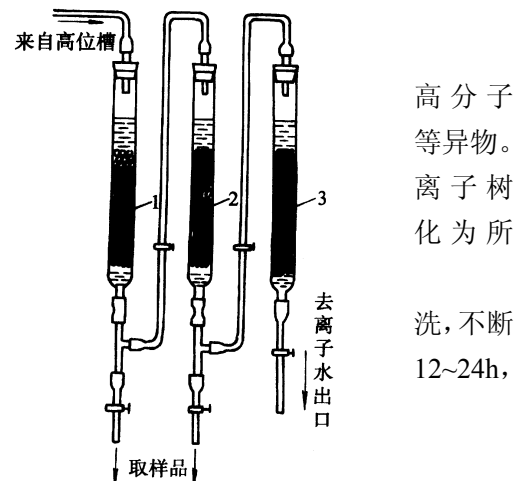


图 51-1 离子交换装置示意图

使其充分膨胀。若买进的为干树脂，应先用饱和 NaCl 溶液浸泡，再逐步稀释 NaCl 溶液，以免树脂突然急剧膨胀而破碎。

②酸碱处理。为了使强酸性阳离子交换树脂完全转化为氢型，可将阳离子交换树脂浸没在  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液中，不断搅拌 15min 后，浸泡一天；强碱性阴离子交换树脂则可浸没在 8% 氢氧化钠溶液中转型，搅拌半小时后，浸泡一天。然后，将 HCl 及 NaOH 溶液倾去，用去离子水冲洗树脂，洗至水溶液接近中性为止，用 pH 试纸检验。为了节省去离子水，最初几次可用自来水代替。

检查强酸性阳离子交换树脂处理结果的方法：取上层清液 1mL，加入数滴  $\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液及 1 滴铬黑 T 指示剂，如呈红色，说明水中有  $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Mg}^{2+}$  等金属离子存在；如显蓝色，则  $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Mg}^{2+}$  离子差不多没有了，树脂已为氢型。

强碱性阴离子交换树脂处理结果的检查方法与上相似：取上层清液 1mL，加稀  $\text{HNO}_3$  2 滴，酸化后，滴入  $\text{AgNO}_3$  溶液，若没有或基本没有乳白色浑浊出现，说明氯离子差不多没有了，即阴离子交换树脂已基本上转化为氢氧型。这样的阴、阳树脂即可用于水处理了。

### (2) 装柱

装柱的方法是先在柱中装入半柱水，然后将树脂与水混合后带水缓流状倒入柱中，使树脂沉于水底，装柱要求树脂堆积紧密，不带气泡，以免造成短路和气体阻隔，影响交换效率和出水量。装柱时，若柱中水过满，可打开柱底水夹放水，但注意水面不能低于树脂层，否则，树脂层会出现气泡，应予重装，或用蒸馏水从下端通入交换柱进行逆流冲洗，赶走气泡。装柱时阳离子树脂装阳柱、阴离子树脂装阴柱，混合柱可将适量的阴、阳离子树脂混合均匀后装入。

### (3) 再生

离子交换树脂使用一段时间后会失效（即阳柱出水能检出金属阳离子，阴柱出水能检出阴离子，混合柱出水电导率检查不合格，这时可用酸碱再生处理。再生的方法有静态法和动态法两种。静态法即将树脂倒入容器，加一定浓度的 HCl（或 NaOH）溶液浸泡，并予以搅拌，使之发生交换反应的逆反应，重新转化为氢型（或氢氧型），然后用去离子水冲洗树脂至中性。

对于动态法其过程为通水逆流反洗，加再生液再生，再通水正洗。以阳柱再生为例，先将自来水从柱底部通入，废水从顶部排出，借助自来水作用使树脂松动，排除树脂层内的气泡（如  $\text{CO}_2$  等）和破碎树脂及其它杂质。然后将  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液从柱的顶部加入，废酸液从柱底部流出，控制废酸液流出速度。待完全再生转型后，再将自来水从柱顶通入正洗，废水从柱底排出，流速可比加酸时稍快，洗至出水 pH3~4 时即可，此时用铬黑 T 检验应无阳离子存在。

阴柱动态再生方法同上，再生液可用 5%NaOH 溶液，正洗结束时 pH 为 11~12，用  $\text{AgNO}_3$  溶液检验应无阴离子存在。

混合柱的离子交换树脂再生要先将阴、阳离子交换树脂分开。可将混合树脂倒入  $4\sim 6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$  溶液中，此时阴离子树脂因密度较小而浮在上层，阳离子树脂因密度较大而在下部，借此分开成单一树脂再按上法再生。

## 5.5.3 实验仪器与药品

电导率仪、蒸馏烧瓶（250mL）、直型冷凝管、接液管、锥形瓶、烧杯（50mL）、试管、冷凝管夹、铁架台、离子交换柱（三支，50mL）、螺旋夹、蝴蝶夹、酒精灯（或电热套）、铬黑 T 指示剂、 $\text{AgNO}_3(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ， $\text{HNO}_3(2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ， $\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液， $\text{BaCl}_2(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ，pH 试纸，玻璃纤维或脱脂棉、橡皮管、717#强碱性阴离子交换树脂、732#强酸性阳离子交换树脂。

## 5.5.4 蒸馏水制备实验

实验室的蒸馏装置主要包括：蒸馏烧瓶、冷凝管和接受器（锥形瓶）等三个部分。

根据相关知识，装配好一套蒸馏装置。在烧瓶内加入沸水可缩短蒸馏水制备的时间。加入数粒沸石，



制备蒸馏水 150mL。先通冷凝水，再加热煮沸。开头所收集的蒸馏水弃去不要，并用之荡洗锥形瓶。

### 5.5.5 去离子水制备的实验

#### 1、常量法制去离子水

取 3 支离子交换柱（或碱式滴定管，下端以橡皮管与嘴管连接，橡皮管用螺旋夹夹住，作为离子交换柱）并于

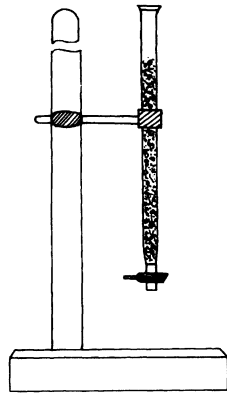


图 51-2 微型离子交换树脂柱

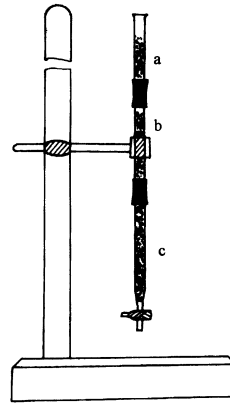


图 51-3 离子交换法制去离子水的装置

柱的底部塞入少量玻璃纤维，以支撑离子交换树脂。按图 51-1 所示将交换柱固定在铁架台上。关闭各柱的出水口，往

各柱加入 1/2 容积的蒸馏水，然后在第一支柱加入 30cm 已转为氢型的阳离子树脂，第二支柱加入 30cm 已转为氢氧型的阴离子树脂，第三支柱加入约 30cm 已转型的阴、阳离子混合树脂。各柱树脂顶层上同样也塞入少量玻璃纤维，即得离子交换净水装置。准备三个洁净锥形瓶，作好标记，各用阳柱、阴柱和混合柱出水洗涤后收集各柱出水 100mL（出水流速控制在 0.3ml/s）。

#### 2、微型法制去离子水

(1) 微型离子交换柱的制作。如图 51-2 取 15cm 长的玻璃管一支，粗端略加扩张成喇叭口，在底部垫上一些玻璃棉（或脱脂棉），装上约 5cm 长的细乳胶管用螺旋夹夹紧。

(2) 阴离子交换树脂柱的准备。取强碱性阴离子交换树脂 1.5g 置于 5ml 井穴板中，以 4mL  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$  溶液浸泡过液使转型变为 R-OH 树脂。吸出上层清液后，以少量去离子水多次洗涤树脂至中性。以玻璃滴管吸取树脂悬浊液，滴加至交换柱中，同时，放松螺旋夹使交换柱的水溶液缓缓流出。树脂即沉降到柱底，尽可能使树脂填装紧密，不留气泡。在装柱和实验过程中交换柱中液面应始终高于树脂柱面，树脂柱高 8cm，剩余的树脂留作（4）用。

(3) 阳离子交换树脂柱的准备。取强酸性阳离子交换树脂 1.5g 置于 5ml 井穴板中，以 4mL  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液浸泡过液使其转型变为 R-H 树脂，然后按“（2）”的办法装柱，洗至中性。

(4) 阴、阳离子混合交换柱的准备。取已转型的阴、阳离子交换树脂等量相混合装柱，洗至中性。

(5) 去离子水的制备。将上述三个微型离子交换柱按图 52-3 串联，就组成了离子交换法制去离子水的装置。柱间连接要紧密，不得有气泡。用多用滴管滴加自来水，控制离子交换柱流速 6~8 滴/s，以干净 5mL 井穴板承接流出液。当流出液近 10mL 时，换锥形瓶承接净化后的水样约 10mL 为 1#样品。拆除混全交换柱后，承接阴离子交换柱流出液 10mL，作为 2#样品。拆除阴离子交换柱后，承接阳离子交换柱流出液 10mL，作为 3#样品。

### 5.5.6 水质的测定

#### 1、电导率仪测定法

水的纯度越高，所含的杂质离子就越少，电阻也就越大。同理，电阻率也就越大。对液体导体通常用电阻率的倒数——电导率来表示，即水的纯度越高，其电导率越小。因而可通过测定水的电导率来确

定水的纯度。用 DDS-11A 电导率仪测定，常见水样的电导率值范围如下：

自来水	$5.0 \times 10^{-3} \sim 5.3 \times 10^{-4}$	$S \cdot cm^{-1}$
一般蒸馏水	$5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	$S \cdot cm^{-1}$
去离子水	$4.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-7}$	$S \cdot cm^{-1}$
高纯水	$5.5 \times 10^{-8}$	$S \cdot cm^{-1}$

电导率仪即为测定液体电导率的仪器。在小烧杯内盛待测水样，插入电导电极，即可从表头读出电导率的值。

## 2、离子检测法

将自来水及本实验所制备的水样，根据有关离子检测的方法，按下表要求进行检测并将结果记录于下表。

水样名称	检测结果				
	pH 值	$Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	电导率
自来水					
蒸馏水					
阳柱流出水					
阴柱流出水					
混合柱流出水					

## 5.5.7 思考题

- 1、用离子交换法制备纯水的基本原理是什么？本实验操作中要注意哪些？
- 2、用蒸馏法制备纯水的基本原理是什么？请列出安装一套蒸馏装置所需的仪器和材料。
- 3、什么叫做离子交换树脂的再生？失效或用过的 717#阴离子树脂和 732#阳离子树脂各应如何再生？

## 5.6 水热法制备纳米 $SnO_2$ 微粉

### 5.6.1 实验目的

- 1、了解水热法制备纳米  $SnO_2$  微粉的原理和方法。
- 2、了解水热反应的条件对反应产物的物相、形态、粒子尺寸及其分布和产率的影响。
- 3、了解纳米材料的物相分析、比表面积测定和等电点测定等表征方法。

### 5.6.2 实验原理

$SnO_2$  是一种半导体氧化物，它在传感器、催化剂和透明导电薄膜等方面具有广泛用途。纳米  $SnO_2$  具有很大的比表面积，是一种很好的气敏与湿敏材料。制备超细  $SnO_2$  微粉的方法很多，有 Sol-Gel 法、化学沉淀法、激光分解法、水热法等。水热法制备纳米氧化物微粉有许多优点，如产物直接为晶态，无需经过焙烧晶化过程，因而可以减少用其他方法难以避免的颗粒团聚，同时粒度比较均匀，形态比较规则。因此，水热法是制备纳米氧化物微粉的主要湿化学方法之一。

水热法是指在温度超过  $100^\circ C$  和相应压力（高于常压）条件下利用水溶液（广义地说，溶剂介质不一定是水）中物质间的化学反应合成化合物的方法。

在水热条件（相对高的温度和压力）下，水的反应活性提高，其蒸汽压上升、离子积增大，而密度、

表面张力及粘度下降。体系的氧化—还原电势发生变化, 总之, 物质在水热条件下的热力学性质均不同于常态, 为合成某些特定化合物提供了可能。水热合成方法的主要特点有: (1) 水热条件下, 由于反应物和溶剂活性的提高, 有利于某些特殊中间态及特殊物相的形成, 因此可能合成具有某些特殊结构的新化合物; (2) 水热条件下有利于某些晶体的生长, 获得纯度高、取向规则、形态完美、非平衡态缺陷尽可能少的晶体材料; (3) 产物粒度较易于控制, 分布集中, 采用适当措施可尽量减少团聚; (4) 通过改变水热反应条件, 可能形成具有不同晶体结构和结晶形态的产物, 也有利于低价、中间价态与特殊价态化合物的生成。基于以上特点, 水热合成在材料领域已有广泛应用。水热合成化学也日益受到化学与材料科学界的重视。本实验以水热法制备纳米  $\text{SnO}_2$  微粉为例, 介绍水热反应的基本原理, 研究不同水热反应条件对产物微晶形成、晶粒大小及形态的影响。

### 5.6.3 仪器和试剂

仪器: 100mL 不锈钢压力釜 (具有聚四氟乙烯衬里), 管式电炉套及温控装置, 电动搅拌器, 抽滤水泵, PH 计。

试剂:  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A.R.),  $\text{KOH}$ (A.R.), 乙酸(A.R.), 乙酸铵(A.R.), 95%乙醇(A.R.)。

### 5.6.4 实验步骤

#### 1、原料液的配制

用蒸馏水配制  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{SnCl}_4$  溶液,  $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{KOH}$  溶液。

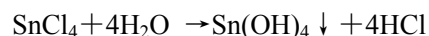
每次取 50mL 的  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{SnCl}_4$  溶液于 100mL 烧杯中, 在电磁搅拌下逐滴加入  $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{KOH}$  溶液, 调节反应液的 pH 至所要求值 (例如  $\text{pH}=1.45$ ), 制得的原料液待用。观察记录反应液状态随 pH 的变化。

#### 2、反应条件的选择

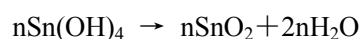
水热反应的条件, 如反应物浓度、温度、反应介质的 PH、反应时间等对反应产物的物相、形态、粒子尺寸及其分布和产率均有重要影响。

水热反应制备纳米晶  $\text{SnO}_2$  的反应机理:

第一步是  $\text{SnCl}_4$  的水解



形成无定形的  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  沉淀, 紧接着发生  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  的脱水缩合和晶化作用, 形成  $\text{SnO}_2$  纳米微晶。



(1) 反应温度 反应温度低时,  $\text{SnCl}_4$  水解、脱水缩合和晶化作用慢。温度升高将促进  $\text{SnCl}_4$  的水解和  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  的脱水缩合, 同时重结晶作用增强, 使产物晶体结构更完整, 但也导致  $\text{SnO}_2$  微晶长大。本实验反应温度以  $120 \sim 160^\circ\text{C}$  为宜。

(2) 反应介质的酸度 当反应介质的酸度较高时,  $\text{SnCl}_4$  的水解受到抑制, 中间物  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  生成相对较少, 脱水缩合后, 形成的  $\text{SnO}_2$  晶核数量较少, 大量  $\text{Sn}^{4+}$  离子残留在反应液中。这一方面有利于  $\text{SnO}_2$  微晶的生长, 同时也容易造成粒子间的聚结, 导致产生硬团聚, 这是制备纳米粒子时应尽量避免的。

当反应介质的酸度较低时,  $\text{SnCl}_4$  水解完全, 大量很小的  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  质点同时形成。在水热条件下, 经脱水缩合和晶化, 形成大量  $\text{SnO}_2$  纳米微晶。此时, 由于溶液中残留的  $\text{Sn}^{4+}$  离子数量已很少, 生成的  $\text{SnO}_2$  微晶较难继续生长。因此产物具有较小的平均颗粒尺寸, 粒子间的硬团聚现象也相应减少。本实验反应介质的酸度控制为  $\text{pH}=1.45$ 。

(3) 反应物的浓度 单独考查反应物浓度的影响时, 反应物浓度愈高, 产物  $\text{SnO}_2$  的产率愈低。这主要是由于当  $\text{SnCl}_4$  浓度增大时, 溶液的酸度也增大,  $\text{Sn}^{4+}$  的水解受到抑制的缘故。

当介质的  $\text{pH}=1.45$  时, 反应物的粘度较大, 因此反应物浓度不宜过大, 否则搅拌难于进行。一般用  $c(\text{SnCl}_4)=1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  为宜。

### 3、水热反应

将配制好的原料液倾入具有聚四氟乙烯衬里的不锈钢压力釜内，用管式电炉套加热压力釜。用控温装置控制压力釜的温度，使水热反应在所要求的温度下进行一定时间（2h 左右）。为保证反应的均匀性，水热反应应在搅拌下进行。反应结束，停止加热，待压力釜冷却至室温时，开启压力釜，取出反应产物。

### 4、反应产物的后处理

将反应产物静置沉降，移去上层清液后减压过滤。过滤时应用致密的细孔滤纸，尽量减少穿滤。用大约 100 mL 10%的乙酸加入 1g 乙酸铵的混合液洗涤沉淀物 4~5 次（防止沉淀物胶溶穿滤），洗去沉淀物中的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{K}^+$  离子，最后用 95%的乙醇洗涤两次，于 80℃干燥，然后研细。

### 5、反应产物的表征

（1）物相分析 用多晶 X 射线衍射法（XRD）确定产物的物相。在 JCPDS 卡片集中查出  $\text{SnO}_2$  的多晶标准衍射卡片，将样品的  $d$  值和相对强度与标准卡片上的数据相对照，确定产物是否为  $\text{SnO}_2$ 。

（2）粒子大小分析 由多晶 X 射线衍射峰的半高宽，用 Scherrer 公式：

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}}$$

计算样品在  $hkl$  方向上的平均晶粒尺寸。其中  $\beta$  为扣除仪器因子后  $hkl$  衍射的半高宽（弧度）。 $K$  为常数，通常取 0.9。 $\theta_{hkl}$  为  $hkl$  衍射峰的衍射角。 $\lambda$  为 X 射线的波长。

用透射电子显微镜（TEM）直接观察样品粒子的尺寸与形貌。

（3）比表面积测定 用 BET 法测定样品的比表面积，并计算样品的平均等效粒径。

（4）等电点测定 用显微电泳仪测定  $\text{SnO}_2$  颗粒的等电点。

## 5.6.5 思考题

- 1、比较同一样品由 XRD、TEM 和 BET 法测定的粒子大小，并对各自测量结果的物理含义作分析比较。
- 2、水热法作为一种非常规无机合成方法具有哪些特点？
- 3、水热法制备纳米氧化物的过程中，哪些因素影响产物的粒子大小及其分布？
- 4、从表面化学角度考虑，如何减少纳米粒子在干燥过程中的团聚？

## 5.7 纳米 $\text{TiO}_2$ 的制备、表征及其应用

### 5.7.1 实验目的

- 1、采用溶胶-凝胶法制备纳米半导体材料  $\text{TiO}_2$ 。
- 2、了解纳米材料结构和物性的表征。
- 3、了解 UV/Vis 吸收光谱和荧光光谱在示踪光催化降解反应过程中的应用。

### 5.7.2 实验原理

#### 1、纳米材料的特性

纳米粒子的结构特性导致了 4 种效应：

- （1）小尺寸效应；
- （2）表面与界面效应；
- （3）量子尺寸效应；

(4) 宏观量子隧道效应。

上述四种效应使纳米粒子具有独特光学特性、光电催化特性、光电转换特性、电学特性和谱学特性。纳米材料在电学、光学、磁学、力学以及生物学等方面表现出许多优良性能。

## 2、溶胶—凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 超微粒子的基本原理

溶胶—凝胶法是一种将无机物经还原析出或水解，以纳米尺度的金属离子分散在有机聚合物中制备纳米材料的方法，是目前合成纳米材料的常用方法。

利用 TiCl<sub>4</sub> 或钛酸丁酯的可控水解和在阻聚剂存在下的低温热处理，一般制备超微粒子尺寸大小的方法有以下几种。

(1) 扩散控制法 通过选择合适的反应物浓度、TiCl<sub>4</sub> 水解反应的 pH 值、水解温度等控制颗粒的成核速度和晶粒的生长速度。

(2) 表面修饰法 通过调节 Ti<sup>4+</sup> 与表面修饰剂浓度之比，控制表面修饰剂分子与 OH<sup>-</sup> 同 Ti<sup>4+</sup> 之间的竞争反应速度，使 Ti<sup>4+</sup> 水解速度下降。

(3) 加入热稳定剂 改善溶胶的分散性，以降低成核速度。

## 3、检测光降解反应的方法

检测光降解反应的方法很多，仪器分析方法被广泛应用于这一领域，对于大多数有机污染物降解体系来说，一般都经过一系列的中间转换步骤，最终生成二氧化碳、水和无机盐。这些中间产物大都在 UV/Vis 区域具有电子吸收光谱，或者具有荧光发射功能基，故分子光谱在研究这一过程时显示出独特的优点和较宽的适应范围。通过检测中间体来揭示光降解机理和反应程度是过程监测的主要目的，利用分子光谱技术，如快速差谱扫描技术能够从反应物和产物吸收光谱掩盖下的谱图中将中间体生成的  $\lambda_{\max}$  和峰形动力学曲线表征出来，可给出多步反应的动力学参数。

### 5.7.3 实验用品

仪器：冰浴、电动搅拌器、三口瓶（250mL）、滴液漏斗（50mL）、量筒（50mL）、旋转蒸发器、抽滤装置、马弗炉、研钵、烧杯（250mL）、瓷坩埚（30mL）、紫外可见分光光度计、荧光光谱仪、X 射线衍射仪、激光拉曼光谱仪、透射电镜、六通道进样阀、酸度计、玻璃电极、250W 紫外灯。

药品：TiCl<sub>4</sub>（99.99%，A.R.）或钛酸丁酯（A.R.）、聚乙烯醇 PVA、十六烷基三甲基溴化铵（CTMAB）溶液（ $1.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）、六偏磷酸钠（HMP）、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液（12.5%、10%、1%）、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>（固，A.R.）、苯酚、2,6-二甲基苯酚、偶氮胂酸。其他试剂均为分析纯，水为二次蒸馏水。

### 5.7.4 实验步骤

#### 1、溶胶—凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 微粉

将 50mL TiCl<sub>4</sub>（或钛酸丁酯）与同体积无水乙醇小心地混合均匀。在冰浴和剧烈搅拌下，将加有一定量阻聚剂和稳定剂（PVA、HMP、CTMAB）的 50mL 水滴入上述 TiCl<sub>4</sub> 溶液。水解 2h，然后用 12.5%NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液调节 pH 值至 9.0。减压低温旋转蒸发至大部分凝胶析出，过滤，洗涤。湿凝胶在 105℃ 烘干 3h，冷却，加水反复研细，再过滤，洗涤至检不出 Cl<sup>-</sup> 为止。然后于 250℃、300℃、400℃、500℃、600℃ 和 900℃ 分别煅烧 1h，研细成微粉。

#### 2、纳米材料结构的表征

##### (1) 纳米 TiO<sub>2</sub> 微粉 X 射线衍射分析

将适量 TiO<sub>2</sub> 微粉置于样品池，设定 X 射线衍射仪的工作参数，进行扫描，以相同条件作锐钛型和金红石型（TiO<sub>2</sub>）的粉末衍射图，进行对照。将处理后的结果与文献或标准图谱作比较。

##### (2) 纳米 TiO<sub>2</sub> 微粉透射电镜分析

对适量 TiO<sub>2</sub> 微粉样品进行预处理，置于铜网（直径 2mm）上，用碳补强火棉胶作支持膜，超声振荡分散样品 20min。然后放入样品池，在 100kV 电压下扫描拍摄。

(3) 纳米  $\text{TiO}_2$  粒子对苯酚、2, 6-二甲基苯酚、偶氮染料和  $\text{Cr}(\text{VI})$  表面光催化降解

分别将被降解物引入恒温石英池中, 搅拌下进行 UV 光降解。用玻璃电极检测溶液的酸度变化, 每隔一定时间(一般为 5min) 取样 2mL, 高速离心(或氯仿萃取) 后进行紫外快速波长扫描和荧光光谱的测定。记录  $A-\lambda$  曲线, 并进行差谱扫描, 记录  $\Delta A-\lambda$  曲线, 同时进行  $\text{Cr}(\text{VI})$  存在下酚类、偶氮类化合物的协同降解反应实验。

### 5.7.5 结果与数据处理

- 1、纳米材料结构的表征。
- 2、异相光催化降解反应的实验结果。

### 5.7.6 思考题

- 1、溶胶—凝胶法制备纳米微粉具有哪些特点?
- 2、如何检测光降解反应?

## 5.8 从盐泥中提取七水合硫酸镁及其含量测定

### 5.8.1 实验目的

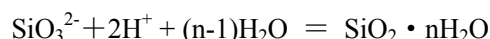
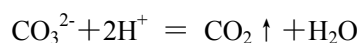
- 1、了解从盐泥中提取  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的原理和方法;
- 2、进一步掌握无机制备的基本操作;
- 3、学习产品的化学组成和纯度的测定方法;
- 4、培养学生节约资源、变废为宝和环境保护意识;
- 5、培养学生科学研究的基本方法、分析和解决问题的能力。

### 5.8.2 实验原理

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  医药上俗名泻盐, 为无色或白色易风化的晶体, 无臭有苦咸味。密度 1.68, 在  $150^\circ\text{C}$  失去 6 分子结晶水, 在  $200^\circ\text{C}$  失去全部结晶水。医药上用作泻剂, 工业上用于制革、火炸药、肥料、造纸、瓷器、印染等。

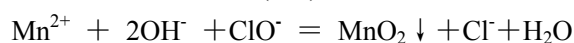
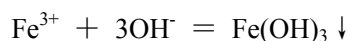
盐泥是氯碱工业中的废渣, 分为一次盐泥和二次盐泥。一次盐泥中含有镁、钙、铁、铝、锰的硅酸盐和碳酸盐等成分。从一次盐泥中提取  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  对资源的综合利用, 变废为宝和环境保护具有重要意义。

向盐泥中加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 调节  $\text{pH}=1\sim 2$ , 加热微沸 20~30 分钟, 盐泥中的碳酸盐转化为硫酸盐, 同时有  $\text{CO}_2$  气体产生, 硅酸盐转化为硫酸盐和  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  沉淀, 减压过滤, 可除去  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 不溶性杂质和溶解度较小的硫酸盐(如  $\text{CaSO}_4$ ) 等, 反应式为:



向滤液中滴加  $\text{NaClO}$  溶液至  $\text{pH} = 5\sim 6$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$  被氧化为  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$  转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀,  $\text{Mn}(\text{II})$

被氧化为  $\text{MnO}_2$  沉淀,  $\text{Al(III)}$  转化为  $\text{Al(OH)}_3$  沉淀, 过滤可除去  $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$  等成分, 反应式为:  $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_3 \downarrow + \text{Cl}^-$



将滤液蒸发、浓缩、冷却、结晶, 抽滤即得  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  晶体。

### 5.8.3 仪器与试剂

#### 1、实验仪器

托盘天平, 电子分析天平, 抽滤水泵、酒精喷灯、马弗炉, 电炉, 无机及分析实验常用分析仪器。

#### 2、试剂

工业盐泥, 盐酸, 氨水, 铬黑 T, EDTA, 硫酸, 三乙醇胺,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaClO}$ , 丙酮,  $\text{Zn}$  粒 (基准),  $\text{CaCO}_3$  (优级纯),  $\text{NaOH}$ , 钙指示剂 (1g 钙指示剂与 100g  $\text{NaCl}$  混合磨匀),  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (优级纯), 六亚甲基四胺, 二甲酚橙指示剂。

### 5.8.4 实验步骤

#### 1、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的制备

在盛有 26g 盐泥的烧杯中, 加水 120mL, 搅拌成浆, 滴加  $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  约 18mL, 边滴加边充分搅拌, 防止浆料外溢。待观察到反应产生的气体较少时, 开始加热并继续滴加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节溶液 pH 为 1~2, 加热煮沸 20~30 分钟, 保持溶液的体积和 pH 值。待反应完后、抽滤、用少量温水淋洗。滤渣弃去, 滤液倒入 250mL 的烧杯中, 滴加  $\text{NaClO}$  溶液至溶液 pH 为 5~6, 加热煮沸约 5~10 分钟, 使溶液中产生深褐色沉淀, 待溶液体积约 80mL~100mL, 立即趁热抽滤, 用少量热水淋洗 (若滤液发黄, 则需再加  $\text{NaClO}$  重复上述操作)。滤渣弃去, 滤液倒入蒸发皿中加热蒸发浓缩至稀稠状后, 熄火, 取下蒸发皿置于石棉板上, 冷却、抽滤。晶体用 15mL 丙酮洗涤。洗涤后的晶体放入培养皿中, 置于通风橱内, 晾干 30 分钟。

晾干的  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  产品在托盘天平上称重, 记录产品质量并计算产率。

#### 2、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的含量测定及化学式的确定

##### (1) 结晶水含量的测定

准确称取 0.2~0.3g 自制的  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  产品, 分别放入 2 个已干燥恒重的瓷坩埚中。再将坩埚置于马弗炉中, 在  $200^\circ\text{C}$  脱水 1 小时, 再在干燥器中冷却至室温、称重。重复脱水、冷却、称量等操作直至恒重。根据称量结果, 计算结晶水的含量。

##### (2) $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 溶液的配制和标定

a、在托盘天平上称取 2.0g 乙二胺四乙酸二钠 ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 于 250mL 烧杯中, 加 100mL 水, 温热使其溶解完全, 转入至聚乙烯瓶中, 用水稀至 250mL, 摇匀, 即为  $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{EDTA}$  溶液。

##### b、配制 $0.020\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Zn}^{2+}$ 标准溶液

准确称取  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1.2~1.5g 于 250mL 烧杯中, 加 100mL 水使其溶解后, 定量转移至 250mL 容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀, 计算其准确浓度。

##### c、 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 标准溶液的标定

移取 20.00mL  $\text{Zn}^{2+}$  标准溶液于 250mL 锥形瓶中, 加 2mL 1:5HCl 及 10mL  $200\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  六亚甲基四胺, 加 2 滴二甲酚橙, 用 EDTA 溶液滴定至溶液由紫红色恰变为亮黄色即为终点。平行标定三次, 计算 EDTA 溶液的浓度, 其相对平均偏差不大于 0.2%。

也可以先配制  $0.020\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  钙标准溶液, 再用钙标准溶液标定 EDTA 标准溶液。

##### (3) 产品中 $\text{Mg}^{2+}$ 含量的测定

准确称取自制的  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  产品 0.12~0.13g 于 250mL 锥形瓶中，加去离子水 25mL，溶解，加入 5mL 25%三乙醇胺（掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ ），摇匀，再加入 10mL  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液（ $\text{pH}=10$ ），摇匀，加 3~4 滴铬黑 T 指示剂，溶液的颜色呈酒红色，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液恰变为纯蓝色，即为终点。记录 EDTA 消耗的体积。平行测定 2~3 次，计算产品中  $\text{Mg}^{2+}$  的含量。

#### (4) $\text{SO}_4^{2-}$ 含量的测定（重量法）

a、准确称取 0.40~0.50g 自制的  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  产品，置于 400mL 烧杯中，用 25mL 水溶解，加入  $2\text{mol L}^{-1}$  HCl 溶液 5mL，用水稀至约 200mL。将溶液加热至沸，在不断搅拌下逐滴加入  $5\sim 6\text{mL } 100\text{g L}^{-1}$  热  $\text{BaCl}_2$  溶液（预先稀释约 1 倍并加热），静置 1~2min 让沉淀沉降，然后在上层清液中加 1~2 滴  $\text{BaCl}_2$  溶液，检查沉淀是否完全。若无沉淀或浑浊产生，表示沉淀已经完全，否则应再加 1~2mL  $\text{BaCl}_2$  稀溶液，直至沉淀完全。然后将溶液煮沸 10min，在约  $90^\circ\text{C}$  保温陈化约 1hr。

#### b、过滤与洗涤

陈化后的沉淀和上面清液冷却至室温，用定量滤纸倾泻法过滤。用热蒸馏水洗涤沉淀至无  $\text{Cl}^-$  为止（ $\text{AgNO}_3$  溶液检验）。

#### c、空坩埚恒重

将洁净的瓷坩埚放在  $800^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$  的马弗炉中灼烧至恒重。第一次灼烧 40min，取出稍冷片刻，转入干燥器冷至室温后称重；第二次及以后每次灼烧 20min。取出稍冷后，转入干燥器冷至室温后再称重，直至两次重量之差小于 0.3mg

#### d、沉淀的灼烧和恒重

将沉淀和滤纸移入已在  $800\sim 820^\circ\text{C}$  灼烧至恒重的瓷坩埚中，烘干、灰化后，再在  $800\sim 820^\circ\text{C}$  灼烧至恒重（第一次灼烧 30min，第二次灼烧 20min，直至两次重量之差小于 0.3mg）。根据所得  $\text{BaSO}_4$  质量，计算试样中  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量。

### 5.8.5 数据记录与处理

#### 1. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的制备

盐泥的质量\_\_\_\_\_g

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的产量\_\_\_\_\_g

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的理论产量\_\_\_\_\_g

产率：\_\_\_\_\_

#### 2. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含量的测定及化学式的确定

(1) 结晶水含量的测定

(2)  $\text{Mg}^{2+}$  含量的测定

a. EDTA 标准溶液浓度的标定

b.  $\text{Mg}^{2+}$  含量的测定

(3)  $\text{SO}_4^{2-}$  含量的测定

(4)  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  含量及化学式

### 5.8.6 结果与讨论

对产率、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的含量及化学式的测定结果进行评价，总结实验成功的经验或失败的教训，归纳出影响实验结果的主要因素，找出实验中应注意的几个关键问题。

## 5.9 三草酸合铁（III）酸钾的制备及表征

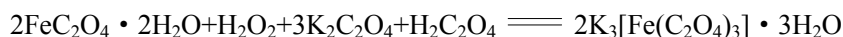
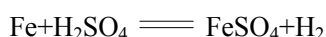
### 5.9.1 目的要求



- 1、进一步掌握无机制备的基本操作。
- 2、学习用滴定分析法确定配合物的组成。
- 3、了解离子交换法测定配离子电荷的方法。
- 4、了解配合物的磁化率的测定、热分析、x 射线粉末衍射分析、红外光谱分析等表征方法。

### 5.9.2 实验原理

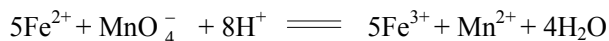
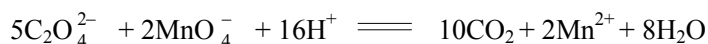
Fe 与稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液反应可制得  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  晶体。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液反应又可得  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  沉淀。在过量  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  存在情况下，用  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  即可制得三草酸根合铁(III)酸钾配合物。加入  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  即析出  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  晶体。有关反应式：



$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为绿色单斜晶体，水中溶解度  $0^\circ\text{C}$  时  $4.7 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ ,  $100^\circ\text{C}$  时为  $118 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ ，难溶于  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。  $100^\circ\text{C}$  时脱去结晶水，  $230^\circ\text{C}$  时分解。

结晶水的含量可通过重量法测定，  $\text{K}^+$  含量可通过电位分析法测定。

配离子的组成可通过化学分析确定。其中  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  含量可直接由  $\text{KMnO}_4$  标准溶液在酸性介质中滴定测定。 $\text{Fe}^{3+}$  含量则可先用过量  $\text{Zn}$  粉将其还原为  $\text{Fe}^{2+}$  离子，然后再用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定而测得。有关反应式为：



### 5.9.3 实验用品

#### 1、仪器

锥形瓶 (250 mL)、烧杯 (500 mL, 100 mL)、吸滤瓶、布氏漏斗、量筒 (10 mL, 50 mL)、托盘天平、电子分析天平、酸式滴定管 (50 mL)、离子计、钾离子选择电极、氯离子选择电极、饱和甘汞电极、磁天平、热分析仪、X 射线粉末衍射仪、红外光谱仪。

#### 2、药品

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  20%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  饱和,  $\text{H}_2\text{O}_2$  3%,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  95%,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{KMnO}_4$  标准溶液  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Fe 屑, Zn 粉, 强碱性阴离子交换树脂,  $\text{AgNO}_3$   $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{KNO}_3$   $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$   $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### 5.9.4 操作步骤

#### 1、三草酸根合铁(III)酸钾的制备

称取 6 g Fe 屑放入锥形瓶中，加 20 mL 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液，小心加热 10min，倒出碱液，用  $\text{H}_2\text{O}$  洗

涤 2~3 次, 再加 25mL  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 水浴加热至几乎不再产生气体 (约 40 min)<sup>[1]</sup>。水温应控制在 80~90℃, 反应过程中要适当补加  $\text{H}_2\text{O}$ , 以保持原体积<sup>[2]</sup>。趁热过滤, 冷却结晶, 抽滤至干, 称量。

称取 4g 自制的  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  晶体放入烧杯中, 加 15mL  $\text{H}_2\text{O}$  和 1mL  $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 加热溶解, 再加 25mL  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液, 搅拌并加热至沸, 静置得  $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  沉淀, 倒出上层清液, 加 20 mL 蒸馏水, 搅拌并温热, 静置后倾出上层清液。

在上述沉淀中加入 10 mL 饱和  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液, 水浴加热至 40℃, 缓慢滴加 20 mL 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液, 搅拌并保温在 40℃ 左右 [此时有  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀产生]。滴完加  $\text{H}_2\text{O}_2$  后, 加热溶液至沸, 再加 8mL  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{CO}_4$  (先加 5mL, 然后慢慢滴加其余 3mL), 并一直保持溶液至沸。趁热过滤<sup>[3]</sup>, 在滤液中加 10mL 95%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 温热使可能生成的晶体溶解。冷却结晶, 抽滤至干<sup>[4]</sup>, 称量。晶体置干燥器内避光保存。

## 2、产品化学式的确定

(1) 结晶水的测定 精确称取 0.5~0.6g 已干燥的产物, 分别放入 2 个已干燥的称量瓶中, 置于烘箱中。在 110℃ 干燥 1h, 再在干燥器中冷却至室温, 称重。重复干燥、冷却、称量等操作直至恒重。根据称量结果, 计算结晶水的重量。

(2)  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的测定 称取 0.15~0.20g (准至 0.1mg) 自制的三草酸根合铁(III)酸钾晶体于锥形瓶中, 加入 30mL 蒸馏水和 10mL  $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液溶解。

在锥形瓶中先滴加 10mL  $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$  标准溶液<sup>[5]</sup>, 加热至溶液褪色再继续用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定温热溶液至粉红色 (0.5min 内不褪色)。记录  $\text{KMnO}_4$  标准溶液的用量。保留滴定后的溶液, 用作  $\text{Fe}^{3+}$  离子的测定。平行测定 2~3 次。

(3)  $\text{Fe}^{3+}$  离子的测定 将上述滴定后溶液加热近沸, 加入半药匙 Zn 粉, 直至溶液的黄色消失。用短颈漏斗趁热将溶液过滤于另一锥形瓶中, 再用 5mL 蒸馏水通过漏斗洗涤残渣一次, 洗涤液与滤液合并收集于同一锥形瓶中。最后用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定至溶液呈粉红色。记录  $\text{KMnO}_4$  标准溶液的用量。平行测定 2~3 次。

### (4) 配合物中钾含量的测定

将钾电极作指示电极, 饱和甘汞电极作参比电极接到离子计上, 用蒸馏水将钾电极洗至基本不变的负电位, 用干净滤纸将电极表面的水吸干后分别测定  $1\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $1\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $1\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $1\times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $1\times 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$  标准溶液的电位, 测定的顺序必须从稀到浓, 每次测定前不必再用蒸馏水洗, 只要用滤纸将电极表面吸干, 注意电极表面不能有气泡, 否则会影响电位值。全部测完后将电极浸在蒸馏水中, 放入搅拌子在电磁搅拌器上搅拌几分钟, 再换上干净的蒸馏水后继续清洗, 直到静止后, 测得电位与未测钾标准液前有相同或相近的负值。

在 150 mL 的干烧杯中, 注入 100.0 mL 样品溶液, 测定电位  $E_1$ , 再用吸量管注入 1.0 mL (计为  $V_s$ ) 的  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (计为  $c_s$ )  $\text{KCl}$  标准溶液, 搅拌 1 min, 静止 2min 后测定电位  $E_2$ , 由测定的电位再计算样品中的钾含量 (计为  $c_x$ )。

(1) 根据下面公式计算不同浓度的  $\text{KCl}$  溶液中  $\text{K}^+$  的活度系数

$$\lg \gamma(\text{K}^+) = \frac{-0.51\sqrt{I}}{1+1.30\sqrt{I}} + 0.06\sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$$

式中：I 为离子强度， $c_i$  为有关离子的浓度， $Z_i$  为有关离子的电荷。

(2) 按  $\alpha = c\gamma$  计算活度，以  $-\lg\alpha(K^+)$  为横坐标，相应的测定电位 E 为纵坐标作图，将各点连成一条平滑的曲线，计算直线部分的斜率 S。或根据公式

$$S = \frac{2.303RT}{zF} \quad \text{近似计算。}$$

(3) 将实验测得的  $\Delta E$ ，S 以及已知的浓度增量  $c_\Delta$  代入下式，即可求出溶液的浓度 c，从而确定在配合物中钾的百分含量。

$$c_x = \frac{c_\Delta}{10^{\pm\Delta E/S} - 1}, \quad c_\Delta = \frac{c_s V_s}{V_x}$$

根据实验结果，计算三草酸根合铁(III)酸钾产物中结晶水、 $C_2O_4^{2-}$ 、 $Fe^{3+}$  和  $K^+$  的百分含量，再进一步推出产物的化学式。

### 3、配离子电荷测定

(1) 树脂的预处理及装柱 将市售的强碱性阴离子交换树脂用水多次洗涤，除去可溶性杂质。并在去离子水中浸泡数小时至一天，使其充分膨胀（使用新树脂可按产品使用说明书的要求进行预处理）。为使其转变为氯型，用 5 倍于树脂体积的  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  进行交换处理，最后用去离子水洗涤数次。

将处理过的树脂和水一起装入小离子交换柱中，树脂层高度约 15~20cm，并使水面略高于树脂层，注意排除树脂及系统中的气泡。

用去离子水淋洗交换柱，用  $\text{AgNO}_3$  溶液检查流出液（在试管中取少量试液），当仅出现轻微浑浊（留做以后比较使用），即可认为基本淋洗干净，用螺旋夹夹紧交换柱下端的出水口。

(2) 离子交换 在分析天平上准确称取 0.15~0.20g 自制的  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，加入 5mL 去离子水溶解。将其转移（可分次转移）至交换柱内，同时松开交换柱下部的螺旋夹并调节交换柱流出液的速度 2mL/min。交换后的溶液收集在 100mL 的容量瓶中，待交换柱内的液面与树脂床高齐平时，用 5mL 洗过小烧杯的去离子水洗涤树脂床，如此重复洗涤 2~3 次后，可直接用洗瓶的去离子水将管壁上残留的溶液冲洗下去（洗涤时每次用水量要少，且前一次洗涤的液面与树脂层齐平时再洗再二次）。待收集的流出液约 60mL 时，用  $\text{AgNO}_3$  溶液检查流出液，当仅出现轻微浑浊时（与 1 中留做比较使用的溶液进行对照），即可停止淋洗。在容量瓶中加入  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{KNO}_3$  10.0mL，再用水将容量瓶内的溶液稀释至刻度，摇匀，待下一步测定氯离子的浓度。

树脂回收，集中再生处理（可用数倍树脂体积的  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ ，分多次浸泡处理，或在交换柱中再生数小时，也可用高氯酸及盐酸溶液再生）。

#### (3) 氯离子浓度的测定

①KCl 标准系列的配制 洗净四个 100mL 容量瓶并编号，按照下表的用量配制氯离子标准系列溶液（离子强度基本相同）各 100.00mL。

编 号	1	2	3	4
$0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 取用量/mL	1.00	5.00	10.00	50.00
$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$ 取用量/mL	10.0	10.0	9.0	5.0

②测定 KCl 标准系列平衡电势值，绘制  $E-\lg c(\text{Cl}^-)$  工作曲线：将配制的 KCl 标准系列溶液，分别倒入四个 50mL 烧杯中（先用少量被测液冲洗干净的烧杯三次），按氯离子浓度由稀到浓的次序，用离子计（并安装氯离子选择电极和饱和甘汞电极）测定其平衡电势值。

记录测定数据：

编 号	1	2	3	4	待测
溶液 Cl <sup>-</sup> 浓度/mol · L <sup>-1</sup>					
溶液的电势 E /mV					

③将由②得到的待测未知 Cl<sup>-</sup>浓度的溶液，按照上述步骤测定其平衡电势值，并记录测定的数据。

#### (4) 数据处理

① 绘制工作曲线：在坐标纸上以电势值  $E$  为纵坐标，以  $\lg c(\text{Cl}^-)$  为横坐标绘制  $E-\lg c(\text{Cl}^-)$  工作曲线。

② 根据所测样品的电势值，由工作曲线求得 Cl<sup>-</sup>浓度，并计算由树脂交换出的 Cl<sup>-</sup>物质的量。进一步推算出配离子的电荷数。

#### 4、配合物磁化率的测定

(1) 样品管的准备 洗涤磁天平的样品管（必要时用洗液浸泡）并用蒸馏水冲洗，再用酒精、丙酮各冲洗一次，用吹风机吹干（可预先烘干）。

(2) 样品管的测定 在磁天平的挂钩上挂好样品管，并使其处于两磁极的中间，调节样品管的高度，使样品管底部对准电磁铁两极中心的连线（即磁场强度最强处）。在不加磁场的条件下称量样品管的重量。

通冷却水，打开电源预热，（高斯计调零、校准、并将量程选择开关转到 10K 挡，如不接入高斯计此步骤可免去）用调节器旋钮，慢慢调大输入电磁铁线圈的电流至 5.0A（如用高斯计可记下相对数值），在此磁场强度下测量样品管的重量。测量后，用调节器旋钮慢慢调小输入电磁铁的电流直至零为止。记录测量温度。

(3) 标准物质的测定 从磁天平上取下空样品管，装入已研细的标准物  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （装样不均匀是测量误差的主要原因，因此需将样品一点一点地装入样品管，边装边在垫有橡皮板的桌面上轻轻撞击样品管，并要求每个样品填装的均匀程度、紧密状况都一致）至刻度处，在不加磁场和加磁场的情况下（与步骤（2）“样品管的测定”完全相同的实验条件）测量“标准物质+样品管”的重量。取下样品管，倒出标准物，按步骤（1）的要求洗净并干燥样品管。

(4) 样品的测定 取产品（约 2g）在玛瑙研钵中研细，按照“标准物质测定”的步骤及实验条件，在不加磁场和加磁场的情况下，测量“样品+样品管”的重量。测量后关闭电源及冷却水。测量后的样品倒出，留做 X 射线粉末衍射分析使用。

实验数据记录：

测量物品	无磁场时的称量数值	加磁场后的称量数值	加磁场后 $\Delta W$
空样品管 $W_0$			
标准物质+空管			
样品+空管			

根据实验数据和标准物质的比磁化率  $\chi_m = 9500 \times 10^{-6} / (T+1)$ ，计算样品的摩尔磁化率  $\chi_M$ ，近似得到样品的摩尔顺磁化率，计算出有效磁矩  $\mu_{\text{eff}}$ ，求出样品  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  中心离子  $\text{Fe}^{3+}$  的未成对电子数  $n$ ，判断其外层电子结构，属于内轨型还是外轨型配合物。或判断此配合物中心离子的 d 电子构型，形成高自旋还是低自旋配合物，草酸根是属于强场配体还是弱场配体。

(5) 测定  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的未成对电子数。由同学自己拟定实验步骤进行测定，与  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  对比并解释之。

#### 5、配合物的热分析

使用十万分之一（或万分之一）天平，在热分析仪的小坩埚内，准确称取已研细的样品约 5~6mg，小心地、轻轻地放到热分析仪的坩埚支架上，在 450℃ 以下进行热重（TG）、差热分析（DTA）。

仪器各量程及参数的选择：

热重 (TG) 量程: 5mg

差热分析量程: 50  $\mu$  V

微分热重量程: 10mV/min

升温速率: 10 $^{\circ}$ C/min

实验后根据 TG、DTA 曲线, 由学生自己用外推法求出外推起始分解温度、失去结晶水的温度及结晶水的个数。学生可根据自己的兴趣, 对 TG 曲线各段失重的数据进行分析、推测 400 $^{\circ}$ C 以下可能生成的热分解产物。

#### 6、配合物的 X 射线粉末衍射分析

取做完实验 (4) 后的样品, 在玛瑙研钵中保留一部分, 继续研细至无颗粒感 (约 300 目), 装入 X 射线粉末衍射仪样品板的凹槽中用平面玻璃适当压紧 (只能垂直方向按压, 不能横向搓压, 防止晶体产生择优取向) 制得“样品压片”。将其放到 X 射线衍射仪的样品支架上, 在教师的指导下, 按操作使用说明开机, 对试样进行 X 射线衍射分析。实验操作条件选择: Cu 靶 ( $\lambda_{K\alpha} = 0.15418\text{nm}$ )、管电压 35kV、管电流 30mA、扫描速度 4 $^{\circ}$ /min、扫描角度 ( $2\theta$ ) 5 $^{\circ}$  ~ 60 $^{\circ}$ 。经过自动扫描、信号处理及计算机数据采集、数据处理、打印出衍射图谱, 同时打印出各个衍射峰的 d 值以及 I/I<sub>1</sub> 值。

查找 K<sub>3</sub>[Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] · 3H<sub>2</sub>O 的 PDF 卡片 (编号为 14-720), 将实验得到的各个衍射峰的 d、I/I<sub>1</sub> 值, 与 PDF 卡片一一进行对照, 确定产品的物相。并可以从卡片中查出产品所属的晶系、单位晶胞中化学式的数目、晶胞体积等结晶学数据及物理学性质 (如 D、mp、color) 等。

#### 7、配合物与热分解产物的红外光谱测定

将重结晶的配合物和 550 $^{\circ}$ C 的热分解产物分别测定其红外光谱。

由样品所测得的红外光谱图根据基团的特征频率说明样品中所含的基团, 并与标准红外光谱图对照初步确定是何种配合物。

由热分解产物的红外光谱图可以确定其中含有何种产物。

### 5.9.5 思考题

- 1、测定 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的计算公式是什么? 怎样确定 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的配位数?
- 2、测定 Fe<sup>3+</sup> 离子时, 当 KMnO<sub>4</sub> 标准溶液逐滴加入时, 待滴定液的颜色为什么逐渐变黄?
- 3、根据实验情况, 请你谈谈实验成败的关键是什么?

#### 注释

[1]由于 Fe 屑中常含有 P, S, As 等元素, 与酸反应时将会产生有毒气体, 故反应最好在通风橱内进行。

[2]如温度过高, 水分损失太多, 则形成白色片状的 FeSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O 沉淀。同时, 因浓度太浓, 在过滤中将会在过滤器内析出 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 晶体。但补加水分不可过多, 否则将无 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 结晶析出。

[3]若无沉淀, 可不过滤, 直接在溶液中加 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液。

[4]若需马上使用晶体做下步实验, 抽滤时可用 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 洗涤晶体 2~3 次, 再用电风吹干即可。

[5]KMnO<sub>4</sub> 标准溶液应提前标定出准确浓度。

## 5.10 三氯化六氨合钴 (III) 的制备及组成

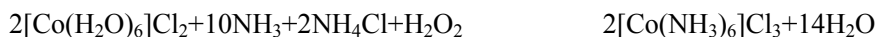
### 5.10.1 实验目的

- 1、掌握三氯化六氨合钴 (III) 制备方法及其组成的测定;

- 2、掌握磁化率的测定方法；
- 3、了解钴（II）、钴（III）化合物的性质。

### 5.10.2 实验原理

在水溶液中，电极反应 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e \rightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的 $\varphi^\theta (\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.84\text{V}$ ，所以在一般情况下，Co（II）在水溶液中是稳定的，不易被氧化为 Co（III）。但在有配合剂氨水存在时，由于形成相应的配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ，可使电极电势降低，因此 Co（II）容易被氧化为 Co（III）配合物。本实验采用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 作氧化剂，在大量氨和氯化铵存在下，选择活性炭作为催化剂将 Co（II）氧化为 Co（III），来制备三氯化六氨合钴（III）配合物，其反应式为



将产物溶解在酸性溶液中以除去其中混有的~~催化剂~~活性炭，抽滤除去活性炭，然后在较浓的盐酸存在下使产物结晶析出。

三氯化六氨合钴（III）为橙黄色单斜晶体。钴（II）与氯化铵和氨水作用，经氧化后一般可生成三种产物：紫红色的二氯化一氯五氨合钴（ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ）晶体、砖红色的三氯化五氨一水合钴（ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ ）晶体、橙黄色的三氯化六氨合钴（ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ）晶体，控制不同的条件可得不同的产物。本实验如果温度控制不好，很可能有紫红色或砖红色产物出现。293K 时， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  在水中的溶解度为  $0.26\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $K_{\text{不稳}} = 2.2 \times 10^{-34}$ ，在过量强碱存在且煮沸的条件下会按如下形式分解：



由该反应可以测定三氯化六氨合钴中氨、~~氯~~钴的含量，从而确定配合物的组成。

### 5.10.3 仪器与试剂

抽滤装置，酸式滴定管，安全漏斗，天平，锥形瓶（250mL），碘量瓶（250mL），量筒（100mL，10mL），温度计等。

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ， $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ ， $\text{KI}(\text{s})$ ，活性炭， $\text{HCl} (6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ，标准  $\text{HCl}$  溶液 ( $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )， $\text{H}_2\text{O}_2$  (6%)，标准  $\text{NaOH}$  溶液 ( $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )，标准  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液 ( $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )， $\text{AgNO}_3$  溶液 ( $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )， $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (5%)，浓  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{NaOH}$  (30%)， $\text{HNO}_3$  ( $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )，冰，淀粉溶液 (1%)，硼酸 (2%)，次甲基蓝—甲基红混合指示剂（配制方法：1 份  $1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的次甲基蓝乙醇溶液与 1 份  $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  甲基红乙醇溶液混合配制，贮于棕色瓶中。这种指示剂酸性时为紫红色，碱性时为绿色）

### 5.10.4 实验步骤

#### 1、三氯化六氨合钴（III）的合成

称取 6.0g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 4.0g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  置于 100mL 锥形瓶中，加入 10mL 水温热溶解，然后加入 0.1~0.2g 活性炭。冷却后加 14mL 浓  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，进一步冷至 283K 以下，缓慢加入 14mL 6% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，在水浴上加热至 333K，恒温 20min 并搅拌使之受热均匀，反应充分。用冰水冷至 275K 左右抽滤，将沉淀转移到盛有 50mL 沸水的烧杯中，加 2mL 浓盐酸使之溶解，溶解完全后趁热过滤，弃去固体（活性炭），用冰水冷却滤液并向其中慢慢加入 7mL 浓盐酸，使滤液温度保持在

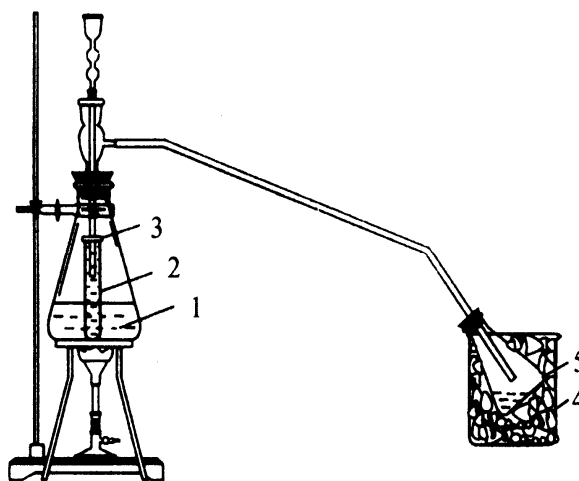


图 56-1 蒸氨装置

1—样品液；2—30%的  $\text{NaOH}$  溶液；3—切口橡皮塞；  
4—冰浴；5—2% 硼酸溶液 + 混合指示剂

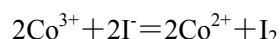
275K 左右, 然后迅速抽滤。为提高产率可反复冷却、抽滤, 用少量乙醇洗涤晶体, 晶体于 378K 下烘干, 冷却称量, 计算产率。

## 2、三氯化六氨合钴(III)组成的测定

(1) 氨的测定 准确称取 0.1~0.2g 左右自制的三氯化六氨合钴(III), 放入 250mL 锥形瓶中, 加入 90mL 水使之溶解, 再加入 10mL 30% NaOH 溶液, 即得样品溶液。用移液管移取 2% 硼酸 10mL 再加 30mL 蒸馏水于另一锥形瓶中, 再加 2 滴混合指示剂, 并将锥形瓶置于冰水浴中, 作为接受器。系统装置如图 56-1 所示, 固定安全漏斗下端的小试管内盛有 3mL 左右 30%NaOH 溶液, 保证在整个实验过程使漏斗柄下端侵入试管中液面约 2~3cm, 试管口塞子上的另一连通孔使试管内与锥形瓶相通, 塞紧锥形瓶口, 将氨导气管插入接收器底部。检查装置的气密性, 符合要求后, 加热样品溶液, 开始可用大火, 反应液沸腾后, 接收瓶内溶液颜色由紫色变为绿色。改为小火加热, 并保持微沸状态半小时左右即可将溶液中的氨全部蒸出, 停止加热, 用少量蒸馏水洗冰浴瓶中的导管内外, 洗液流入冰浴瓶内。用 0.1000mol·L<sup>-1</sup> 左右的标准 HCl 溶液滴定接收瓶中收集的氨量, 直至溶液由绿色变回浅紫色为终点。

(2) 氯的测定 准确称取 0.2g 左右的自制配合物两份, 置于 250mL 碘量瓶中, 分别加入 25mL 蒸馏水, 配成试样液。然后在每一份中加入 6mol·L<sup>-1</sup> 的 HNO<sub>3</sub> 和 1mL 5% 的 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 以 0.1000mol·L<sup>-1</sup> 的 AgNO<sub>3</sub> 标准溶液滴定至出现淡红棕色不消失即为终点(保留供(3)用)。

(3) 钴的测定 按(2)继续操作, 分别往两个碘量瓶中加入 30mL 蒸馏水, 再加入 1g KI, 振荡使其溶解, 再加入 6mol·L<sup>-1</sup> HCl 12mL 使之酸化, 在暗处放置 10min 左右, 即有单质 I<sub>2</sub> 析出, 其反应方程式为



然后, 以 0.1000mol·L<sup>-1</sup> 的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 滴定析出的 I<sub>2</sub>, 滴至溶液为浅黄色时再加入 2mL 1% 淀粉指示剂, 继续滴定至蓝色刚好消失为止, 记下消耗 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的体积, 计算样品中钴的含量。

(4) 根据上述三种分析结果写出产品的化学式。

## 3、三氯化六氨合钴(III)摩尔磁化率的测定

按操作规程及注意事项细心启动磁天平。

### (1) 样品管的标定

a、取一支洁净、干燥的空样品管悬挂在磁天平的挂钩上, 使样品管底部正好与磁极中心线齐平, 待悬丝不再摇摆后, 准确称得空样品管质量; 然后将励磁稳流电流开关接通, 由小至大调节励磁电流至 4A, 迅速且准确地称取此时空样品管的质量。将加磁场与不加磁的质量差记为  $\delta$ 。

b、取下样品管, 将事先研细的 [Ni(en)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] 通过小漏斗装入样品管, 在装填时须不断将样品管底部敲击木垫, 务使粉末样品均匀填实, 直至装满为止(约 15cm 高), 用直尺准确测量样品的高度, 按前面方法称量加磁场前后样品管的质量变化, 并将所得的质量差记为  $\Delta$ 。

测定完毕, 将样品管中的 [Ni(en)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] 倒入回收瓶, 然后洗净样品管, 用少量丙酮荡洗后, 用电吹风机吹干后, 冷至室温待用。

(2) 样品磁化率的测定 在标定磁场强度用的同一样品管中, 装入研细的三氯化六氨合钴(III) 样品, 重复上述(1)的实验步骤。

### (3) 数据处理

a、试管校正常数  $\beta$  的计算:

$$\chi_t = \frac{11.03 \times 10^{-6} \times (293 - 43)}{273 - 43 + t} = \frac{2757.5 \times 10^{-6}}{230 + t}$$
$$\beta = \frac{\chi_t m}{\Delta - \delta}$$

式中:  $\chi_t = \chi_{20^\circ\text{C}} ((T_{20^\circ\text{C}} + \theta) / T_t + \theta)$ ;  $\chi_{20^\circ\text{C}}$  为  $11.03 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (韦斯常数  $\theta$  为  $-43^\circ$ )

b、样品磁化率的计算：

$$\chi_{\text{样}} = (\Delta - \delta)\delta / m$$

c、样品摩尔磁化率的求算

$$\chi_m = \chi_{\text{样}} \cdot M$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{\chi_m T}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$$

由上式可求出未配对电子数。

### 5.10.5 思考题

[1]制备过程中，在水浴上加热 20min 的目的是什么？能否加热至沸腾？

[2]制备过程中为什么要加入 7mL 浓盐酸？

[3]在用 HCl 滴定氨含量时，为何用混合指示剂？

[4]要使 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 合成产率高，你认为哪些步骤是比较关键的？为什么？

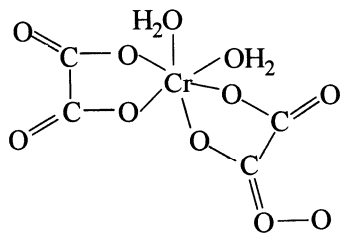
## 5.11 顺式- $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成与组成分析

### 5.11.1 实验目的

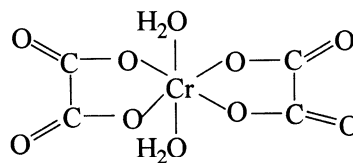
- 1、了解顺式- $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的制备方法及有关分析方法。
- 2、加深对配位化合物顺反异构体性质的了解。

### 5.11.2 实验原理

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  发生氧化还原反应，随反应条件及  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  浓度的不同，可以生成不同的配合物以及  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （蓝绿色晶体）。

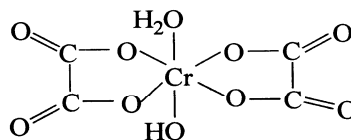
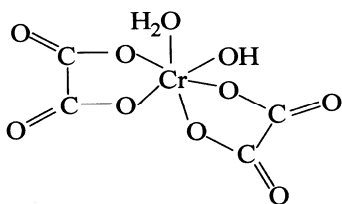


顺式- $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （紫蓝色晶体）



反式- $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （玫瑰紫色）

在水溶液中，顺、反式配合物共存并达平衡，温度升高有利于生成顺式配合物。顺式配合物易溶于水，而反式配合物的溶解度比顺式配合物小得多。在稀氨水中它们都形成相应的碱式盐—— $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})\text{H}_2\text{O}]$ 。



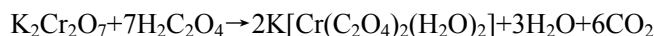


顺式-K[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)H<sub>2</sub>O]

反式-K[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)H<sub>2</sub>O]

其中顺式配合物溶于水成墨绿色溶液，反式配合物为浅棕色不溶物。

本实验利用顺、反异构体溶解度的不同，由 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 在水的催化下直接进行固相反应，再从非水溶剂中析出顺式配合物晶体。



两种异构体中配体对中心离子 d 电子的影响不同，使 d 轨道的分裂能不相等。顺式配合物的分裂能 ( $\Delta_o = 17700\text{cm}^{-1}$ ) 小于反式配合物  $\Delta_o = 18800\text{cm}^{-1}$ 。

电解质溶液的摩尔电导率  $\Lambda_m$  与电解质溶液的稀度 (浓度的倒数  $1/c$ ) 及离子的电荷数有关。25°C 时，各种类型的离子化合物在稀度为 1024 时的摩尔电导率 (以  $\Lambda_{1024}$  表示，单位为  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ) 大致范围如表 57-1。

表 57-1 化合物类型与摩尔电导

化合物类型	MA	MA <sub>2</sub>	MA <sub>3</sub>	MA <sub>4</sub>
		M <sub>2</sub> A	M <sub>3</sub> A	M <sub>4</sub> A
$\Lambda_{1024} (\times 10^{-4})$	118~131	235~273	408~442	523~553

由电导率仪测得稀度 ( $1/c$ ) 为 1024 时的电导率 ( $\kappa$ )，再按  $\Lambda_m = 1000 \kappa / c$  求出摩尔电导率 ( $\Lambda_m$ )，对照表 57-1，就可确定离子化合物的类型。

### 5.11.3 仪器和试剂

#### 1、仪器

电子分析天平、分光光度计、电导率仪 (铂黑电极)、烘箱、显微镜、布氏漏斗、吸滤瓶、容量瓶 (100mL, 50mL)、吸量管 (10mL)、量筒 (25mL)、研钵。

#### 2、试剂

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(s, CP), H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O(s, CP), 无水乙醇 (CP), CrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (CP), NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (2mol · L<sup>-1</sup>)。

### 5.11.4 实验步骤

#### 1、配合物的合成

称取已研细的 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (CP) 3g 和 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (CP) 1g，混合均匀后在干燥的蒸发皿中堆成锥形。在锥体顶部用玻璃棒压出一个小坑，向坑内加一滴水，盖上表面皿微微加热。立即发生激烈的反应，并有 CO<sub>2</sub> 气体放出，反应物变成深紫色的黏稠液体。反应结束后立即向蒸发皿中加入 20mL 无水乙醇，在水浴上微微加热，并用玻璃棒不断搅拌，使其成为微晶体。若一次不行，可倾出液体，再加入等量的无水乙醇，重复上面的操作，直到全部变成微晶体。过滤，晶体在 60°C 下烘干，称量。

#### 2、离子类型的测定 (电导率法)

(1) 配制稀度  $1/c = 1024\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$  的样品溶液 50mL。在分析天平上准确称取 0.3g 左右的产品 (设为 m)，用水溶解后，移入 100mL 容量瓶，稀释至刻度，摇匀备用 (设为溶液 1)。其中

$$c_1 = \frac{m}{M} \times \frac{1000}{100} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$M \{ K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O \} = 339 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

按下式计算配制稀度  $1/c = 1024\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$  的溶液 50mL (设为溶液 2) 时，所需溶液 1 的体积  $V_1$  为

$$V_1 = \frac{c_2}{c_1} \times 50.00 = \frac{M \times 50.00 \times 100}{m \times 1024 \times 1000} \text{mL}$$

用移液管从 100mL 容量瓶中移取  $V_1$ mL 溶液于 50mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。即得稀度  $1/c = 1024\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$  的溶液。

(2) 将 50mL 容量瓶中溶液倒入洁净、干燥的小烧杯中，用电导率仪测定样品溶液的电导率  $\kappa$ 。

### 3、配合物的性质试验

(1) 观察晶体颜色，并在显微镜下观察晶体形状。

(2) 用稀氨水溶解少量晶体，观察溶解程度和溶液颜色。

(3)  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  配离子分裂能的测定：配离子的分裂能可从电子光谱数据获得。以水为参比溶液，测定实验步骤 2 所配样品溶液在波长  $\lambda = 530 \sim 600\text{nm}$  区间的吸光度 (A)。

#### 5.11.5 实验结果与讨论

1、产品质量  $m$  \_\_\_\_\_ g；产品颜色 \_\_\_\_\_；产品形状 \_\_\_\_\_；

2、产品在稀氨水中溶解程度 \_\_\_\_\_；溶液颜色 \_\_\_\_\_；

3、溶液在波长  $\lambda = 530 \sim 600\text{nm}$  区间的吸光度 (A)：

表 5.4

波长 $\lambda / \text{nm}$	530	540	550	560	565	570	580	590	600
吸光度 A									

以波长  $\lambda$  为横坐标，吸光度 A 为纵坐标作 A- $\lambda$  曲线，找出配合物在该波长范围内的最大吸收峰所对应的波长  $\lambda_{\max} =$  \_\_\_\_\_ nm；

$$\text{配合物分裂能 } \Delta_0 = \frac{1}{\lambda_{\max}} \times 10^7 \text{ cm}^{-1} = \text{_____ cm}^{-1};$$

$$\text{配合物摩尔吸光系数 } \kappa = \frac{A}{bc} = \text{_____}。$$

式中：c 为物质的量浓度；b 为比色皿厚度；单位为 cm。

4、样品溶液的电导率  $\kappa =$  \_\_\_\_\_  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

5、 $\Lambda_{1024} = 1000\kappa/c =$  \_\_\_\_\_  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

产品的离子类型为 \_\_\_\_\_ 型。

#### 5.11.6 思考题

1、电解质溶液导电的特点是什么？什么叫电导、电导率和摩尔电导率？

2、在制备顺式- $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的配合物时， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  起什么作用？

3、在制取顺式- $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的配合物时为什么要尽量避免水溶液生成？

4、向三氯化铬中加入稀氨水会出现什么现象？与本实验中配合物的稀氨水溶液是否相同，为什么？

## 5.12 高锰酸钾的制备及纯度分析

### 5.12.1 实验目的

1、学习碱溶法由二氧化锰制备高锰酸钾的基本原理和操作方法。

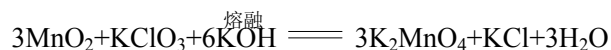
2、熟悉熔融、浸取，巩固过滤、结晶和重结晶等基本操作。

3、掌握锰的各种氧化态之间相互转化关系。

4、掌握高锰酸钾纯度的测定方法。

### 5.12.2 实验原理

软锰矿的主要成分是二氧化锰。二氧化锰在较强氧化剂（如氯酸钾）存在下与碱共熔时，可被氧化成为锰酸钾：



熔块由水浸取后，随着溶液碱性降低，水溶液中的  $\text{MnO}_4^{2-}$  不稳定，发生歧化反应。一般在弱碱性或近中性介质中，歧化反应趋势较小，反应速度也较慢。但在弱酸性介质中， $\text{MnO}_4^{2-}$  易发生歧化反应，生成  $\text{MnO}_4^-$  和  $\text{MnO}_2$ 。如向含有锰酸钾的溶液中通  $\text{CO}_2$  气体，可发生如下反应：



经减压过滤除去二氧化锰后，将溶液浓缩即可析出暗紫色的针状高锰酸钾晶体。

### 5.12.3 实验用品

仪器：铁坩锅、启普发生器、坩锅钳、泥三角、布氏漏斗、烘箱、蒸发皿、烧杯（250mL）、表面皿、铁棒

固体药品：二氧化锰、氢氧化钾、氯酸钾、碳酸钙、亚硫酸钠、草酸（s）（分析纯）

液体药品：工业盐酸、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ （ $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）

材料：8号铁丝

### 5.12.4 实验内容

#### 1、二氧化锰的熔融氧化

称取 2.5g 氯酸钾固体和 5.2g 氢氧化钾固体，放入铁坩锅中，用铁棒将物料混合均匀。将铁坩锅放在泥三角上，用坩锅钳夹紧，小火加热，边加热边用铁棒搅拌，待混合物熔融后，将 3.0g 二氧化锰固体分多次，小心加入铁坩锅中，防止火星外溅。随着熔融物的粘度增大，用力加快搅拌以防结块或粘在坩锅壁上。待反应物干涸后，提高温度，强热 5min，得到墨绿色锰酸钾熔融物。用铁棒尽量捣碎。

#### 2、浸取

待盛有熔融物的铁坩锅冷却后，用铁棒尽量将熔块捣碎，并将其侧放于盛有 100mL 蒸馏水的 250mL 烧杯中以小火共煮，直到熔融物全部溶解为止，小心用坩锅钳取出坩锅。

#### 3、锰酸钾的歧化

趁热向浸取液中通二氧化碳气体至锰酸钾全部歧化为止（可用玻璃棒沾取溶液于滤纸上，如果滤纸上只有紫红色而无绿色痕迹，即表示锰酸钾已歧化完全，pH 在 10~11 之间），然后静止片刻，抽滤。

#### 4、滤液的蒸发结晶

将滤液倒入蒸发皿中，蒸发浓缩至表面开始析出  $\text{KMnO}_4$  晶膜为止，自然冷却晶体，然后抽滤，将

高锰酸钾晶体抽干。

#### 5、高锰酸钾晶体的干燥

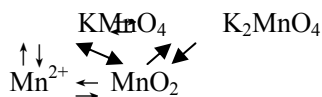
将晶体转移到已知质量的表面皿中，用玻璃棒将其分开。放入烘箱中（80℃为宜，不能超过 240℃）干燥 0.5h，冷却后称量，计算产率。

#### 6、纯度分析

实验室备有基准物质草酸及其他常用试剂，根据有关知识设计分析方案，确定所制备的产品中高锰酸钾的含量。

#### 7、锰各种氧化态间的相互转化（选作）

利用自制高锰酸钾晶体，如图所示设计实验，实现锰的各种氧化态之间的相互转化。写出实验步骤及有关反应的离子方程式。



### 5.12.5 思考题

- 1、为什么制备锰酸钾时要用铁坩锅而不用瓷坩锅？
- 2、在二氧化锰的熔融氧化过程中，为什么使用铁棒而不使用玻璃棒搅拌？而在锰酸钾的歧化过程中，要使用玻璃棒搅拌溶液，而不用铁棒？
- 3、为了使  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  发生歧化反应，能否用  $\text{HCl}$  代替  $\text{CO}_2$ ，为什么？
- 4、由锰酸钾在酸性介质中歧化的方法来得到高锰酸钾的最大转化率是多少？还可采取何种实验方法提高锰酸钾的转化率？

#### 附注

##### 1、参考数据

一些化合物溶解度随温度的变化

化合物	t/℃										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
KCl	27.6	31.0	34.0	37.0	40.0	42.6	45.5	48.3	51.1	54.0	56.7
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	51.3	52	52.5	53.2	53.9	54.8	55.9	57.3	58.3	59.6	60.9
$\text{KMnO}_4$	2.83	4.4	6.4	9.0	12.56	16.89	22.2	—	—	—	—

- 2、通  $\text{CO}_2$  过多，溶液的 pH 较低，溶液中会生成大量的  $\text{KHCO}_3$ ，而  $\text{KHCO}_3$  的溶解度比  $\text{K}_2\text{CO}_3$  小得多，在溶液浓缩时， $\text{KHCO}_3$  和  $\text{KMnO}_4$  一起析出。

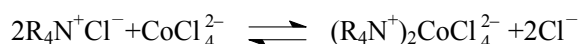
## 5.13 钴、镍混合液的离子交换分离及含量分析

### 5.13.1 实验目的

- 1、学习离子交换分离的操作方法（包括树脂预处理、装柱、交换和淋洗）。
- 2、了解离子交换分离在定量分析中的应用。
- 3、学习钴和镍的配位滴定方法。

### 5.13.2 实验原理

某些金属离子如  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  在浓盐酸溶液中能形成氯配阴离子, 而  $\text{Ni}^{2+}$  则不产生氯配阴离子。由于各种金属配阴离子稳定性不同, 生成配阴离子所需的  $\text{Cl}^-$  浓度也就不同, 因而把它们放入阴离子交换柱后, 可通过控制不同盐酸浓度的洗脱液淋洗而进行分离。本实验只进行钴、镍分离。当试液为  $9\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸时,  $\text{Ni}^{2+}$  仍带正电荷, 不被交换吸附, 而  $\text{Co}^{2+}$  形成  $\text{CoCl}_4^{2-}$ , 被交换吸附:



柱上显蓝色带。用  $9\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液洗脱,  $\text{Ni}^{2+}$  首先流出柱, 流出液呈淡黄色。接着用  $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液洗脱,  $\text{CoCl}_4^{2-}$  成为  $\text{Co}^{2+}$  被洗出 (因试液中只有钴和镍, 故可用  $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液更易洗脱钴), 然后分别用配位滴定回滴法测定。

### 5.13.3 主要试剂和仪器

- 1、离子交换柱 (可用 25mL 碱式滴定管代替)
- 2、强碱性阴离子交换树脂 (国产 717, 新商品牌号为 201×7, 氯型, 晾干后用 30 号筛过筛, 取过筛部分)
- 3、镍标准溶液 ( $10\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  准确称取 4.048g 分析纯  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  试剂, 用 30mL  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液溶解, 转移入 100mL 容量瓶并用  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液稀释至刻度。必要时按实验步骤 ( $\text{Ni}^{2+}$  的测定方法) 标定)
- 4、钴标准溶液 ( $10\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  准确称取 4.036g 分析纯  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  试剂, 用 30mL  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液溶解, 移入 100mL 容量瓶, 用  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液稀释至刻度。必要时按实验步骤 ( $\text{Co}^{2+}$  的测定方法) 标定)
- 5、钴镍混合试液 (取钴、镍标准溶液等体积混合)
- 6、标准锌溶液 ( $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 请参考有关文献配制)
- 7、EDTA 标准溶液 ( $0.020\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 请参考有关文献配制和标定)
- 8、二甲酚橙 ( $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- 9、六亚甲基四胺水溶液 ( $0.2\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  用  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸调至  $\text{pH}=5.8$ )
- 10、盐酸溶液 ( $12\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $9\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- 11、NaOH 溶液 ( $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- 12、酚酞 ( $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇溶液)

13、定性鉴定用试剂（1%丁二酮肟乙醇溶液、饱和  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液、戊醇、浓氨水）

#### 5.13.4 实验步骤

##### 1、交换柱的准备

强碱性阴离子交换树脂先用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液浸泡 24h，取出树脂，用水洗净。继续用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液浸泡 2h，然后用去离子水洗至中性，再用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液浸泡 24h，备用。

取一支  $1\text{cm} \times 20\text{cm}$  的玻璃交换柱或 25mL 碱式滴定管，底部塞以少许玻璃棉，将树脂和水缓慢倒入柱中，树脂柱高约 15cm，上面再铺一层玻璃棉。调节流量约为  $1\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ，待水面下降近树脂层的上端时（切勿使树脂干涸），分次加入 20mL  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液，并以相同流量通过交换柱，使树脂与  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液达到平衡。

##### 2、试液

取钴镍混合试液 2.00mL 于 50mL 小烧杯中，加入 6mL 浓盐酸，使试液中 HCl 溶液浓度为  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

##### 3、分离

将试液小心移入交换柱中进行交换，用 250mL 锥形瓶收集流出液，流量  $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。当液面达到树脂相时（注意色带的颜色），用 20mL  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液洗脱  $\text{Ni}^{2+}$ ，开始时用少量  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液洗涤烧杯，每次 2~3mL，洗 3~4 次，洗涤液均倒入柱中，以保证试液全部倒入交换柱。然后将其余  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液分次倒入交换柱。收集流出液以测定  $\text{Ni}^{2+}$ 。待洗脱近结束时，取 2 滴流出液，用浓氨水碱化，再加 2 滴  $10\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  丁二酮肟，以检验  $\text{Ni}^{2+}$  是否洗脱完全（在中性、HAc 性或氨性溶液中，Ni 与丁二酮肟生成鲜红色螯合物沉淀）。

继续用 25mL  $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液分 5 次洗脱  $\text{Co}^{2+}$ ，流量为  $1\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ，收集流出液于另一锥形瓶中以备测定  $\text{Co}^{2+}$ ，用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  法检验  $\text{Co}^{2+}$  是否已洗脱完全（在中性或酸性溶液中， $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{NH}_4\text{SCN}$  生成蓝色配离子  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ）。

##### 4、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 的测定

将洗脱  $\text{Ni}^{2+}$  的洗脱液用  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  中和至酚酞变红，继续用  $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液调至红色褪去，再过量 2 滴，此时由于中和发热使液温升高，可将锥形瓶置于流水中冷却。用移液管加入 10.00mL EDTA 溶液，加入 5mL 六亚甲基四胺溶液，控制溶液的 pH 在 5.5 左右。加 2 滴二甲酚橙，溶液应为黄色（若呈紫红或橙红，说明 pH 过高，用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液调至刚变黄色），用锌标准溶液回滴过量的 EDTA，终点由黄绿变为紫红色。

$\text{Co}^{2+}$  的测定同  $\text{Ni}^{2+}$ 。

根据滴定结果计算镍钴混合试液中各组分的浓度，以  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  表示。

用 20~30mL  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液处理交换柱使之再生，或将使用过的树脂回收在一烧杯中，统一进行再生处理（取出玻璃棉，洗净交换柱）。

### 5.13.5 思考题

- 1、在离子交换分离中，为什么要控制流出液的流量？淋洗液为什么要分几次加入？
- 2、本实验若是微量  $\text{Co}^{2+}$  与大量  $\text{Ni}^{2+}$  的分离，其测定方式应有何不同？
- 3、对于含常量钴和镍的试液，若不采用预分离，应如何进行测定？

## 5.14 酸碱滴定法综合设计实验

### 一、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 混合溶液中各组分含量的测定

提示：氨水是很弱的碱 ( $K_b=1.8\times 10^{-5}$ )，可用  $\text{HCl}$  标准溶液直接滴定；指示剂的选择应由化学计量点产物的  $\text{pH}$  值来决定； $\text{NH}_4\text{Cl}$  的测定需加甲醛强化。

### 二、 $\text{HCl-H}_3\text{BO}_3$ 混合溶液中各组分含量的测定

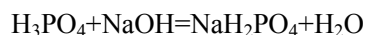
提示： $\text{H}_3\text{BO}_3$  需加甘露醇强化后测定。

### 三、 $\text{NaOH-Na}_3\text{PO}_4$ 混合溶液中各组分含量的测定

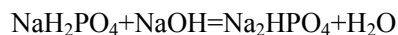
提示：以  $\text{HCl}$  标准溶液滴定，注意第一、二化学计量点的产物及  $\text{pH}$  值，以此来选择指示剂及确定计量关系和相应的计算式。

### 四、硫、磷混酸溶液中 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 含量的测定

提示：
$$\text{H}_2\text{SO}_4+2\text{NaOH}=\text{Na}_2\text{SO}_4+2\text{H}_2\text{O}$$



第一计量点  $\text{pH}=4.7$ ，以甲基红指示终点。



第二计量点  $\text{pH}=9.7$ ，以酚酞指示终点。

## 5.15 配位滴定法综合设计实验

### 一、保险丝中 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cd}$ 的测定

提示：用邻二氮菲或  $\text{KI}$  掩蔽  $\text{Cd}^{2+}$ ，或用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  生成  $\text{PbSO}_4$  沉淀，分离后测  $\text{Cd}^{2+}$ 。

### 二、铜合金中铜、锌含量的测定

试样用  $\text{HCl-HNO}_3$  溶解，控制  $\text{pH}=5\sim 6$ （用六次甲基四胺为缓冲剂），以二甲酚橙作指示剂，用硫脲掩蔽  $\text{Cu}^{2+}$ ，用  $\text{EDTA}$  滴定  $\text{Zn}^{2+}$ ；另取一份不加硫脲，可测得铜锌总量。

### 三、鲜牛奶酸度及钙含量的测定

提示：酸碱滴定法测酸度， $\text{EDTA}$  法或  $\text{KMnO}_4$  法测钙。

### 四、铅、铋混合溶液中 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 含量的连续测定

提示： $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  均能与  $\text{EDTA}$  形成稳定的配合物，其稳定性又有相当大的差别（它们的  $\lg K$  值分别为 27.94 和 18.04），因此可以利用控制溶液酸度来进行连续滴定。

在测定中，均以二甲酚橙为指示剂。先调节溶液的酸度为  $\text{pH}\approx 1$ ，进行  $\text{Bi}^{3+}$  的滴定，溶液由紫红色突变为亮黄色，即为终点。然后再用六甲基四胺为缓冲剂，控制溶液  $\text{pH}=5\sim 6$ ，进行  $\text{Pb}^{2+}$  的滴定。此

时溶液再次呈现紫红色，以 EDTA 溶液继续滴定至突变为亮黄色，即为终点。

## 5.16 氧化还原滴定法综合设计实验

### 一、高锰酸钾法测定钙制剂中的钙含量

提示：钙制剂经 HCl 溶解后，用  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节溶液酸度至  $\text{pH} \approx 9$ ，然后加入  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液。此时  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  作用生成  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉淀，过滤洗涤后，加酸溶解，加热后用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定。

### 二、苯酚含量的测定（KBrO<sub>3</sub>-I<sub>2</sub> 法）

提示： $\text{KBrO}_3$  与过量  $\text{KBr}$  作用生成  $\text{Br}_2$ ， $\text{Br}_2$  与苯酚反应生成三溴苯酚，多余的  $\text{Br}_2$  与过量  $\text{I}^-$  作用后，产生的  $\text{I}_2$  可用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定。

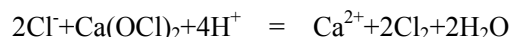
### 三、重铬酸钾法测定试液中二价和三价铁含量

提示：在酸性溶液中，可用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液滴定试液中的  $\text{Fe}^{2+}$ ；试液经  $\text{SnCl}_2$  等还原后，用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液滴定总铁含量，从总铁含量中扣除  $\text{Fe}^{2+}$ ，可得  $\text{Fe}^{3+}$  的含量。

## 5.17 漂粉精中有效氯和固体总钙量的测定

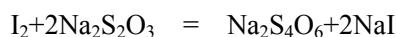
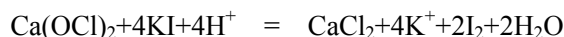
提示：

1、漂粉精中次氯酸盐具有氧化能力，常以有效氯来表示。所谓有效氯是指次氯酸盐酸化时放出的氯：



漂粉精的质量是以有效氯的量为指标，以有效氯%表示漂粉精的漂白能力。

测定漂粉精中有效氯，可在酸性溶液中，次氯酸盐与碘化钾反应而析出定量的碘，然后用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定生成的碘：



2、从漂粉精的分子式不难看出，钙是主要成分。用 EDTA 标准溶液测定钙，调节溶液的  $\text{pH} \geq 12$ ，以钙指示剂指示终点，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色。由于漂粉精中的次氯酸盐能使钙指示剂褪色，因此在加入钙指示剂之前，应先加入 10%  $\text{NaNO}_2$  溶液 10mL，再加 10%  $\text{NaOH}$  溶液 5mL 调节溶液的 pH。

3、EDTA 标准溶液可用  $\text{CaCO}_3$  为基准物进行标定。钙标准溶液的配制方法如下：准确称取  $\text{CaCO}_3$  基准物 0.5~0.6g 于 150mL 烧杯中，加少量润湿，盖上表面皿，从烧杯嘴中滴加 2~3mL 1:1 HCl，待  $\text{CaCO}_3$  完全溶解后，加热近沸，冷却后，淋洗表面皿，再定量转移至 250mL 容量瓶中定容。

## 5.18 水处理絮凝剂—聚碱式氯化铝的制备

提示：

絮凝沉降仍然是十分有效和经济的污水处理工艺过程之一，也是城市生活用水处理的主要工艺。絮凝剂包括许多无机高分子絮凝剂和有机高分子絮凝剂，其中聚碱式  $\text{AlCl}_3$  属于目前五种主要的无机高分子絮凝剂之一，呈白色黏稠状，化学成分为  $[\text{Al}(\text{OH})_m\text{Cl}_{3-m}]_n$ ，式中  $m=1\sim 3$ 、 $n=1\sim 10$ 。研究认为，在



Al(III)的水解聚合过程中，水解与聚合反应交替进行，结果趋向于生成具有高电荷的聚合羟基配离子，在水中有强的吸附能力、较好的絮凝效果和较快的沉降速率，能有效去除水中的颗粒及胶体污染物。

制备聚碱式  $\text{AlCl}_3$  的原材料可以是废铝料，也可以是高岭土或铝土矿。首先将样品溶解为  $\text{Al}^{3+}$  自由离子状态，溶样一般采用酸溶法，可以采用纯的  $\text{HCl}$ ，也可以采用工业  $\text{HCl}$ 。

中和比  $[\text{R}=\text{n}(\text{OH})/\text{n}(\text{Al})]$ 、聚合反应的时间和温度等因素都可能影响聚碱式  $\text{AlCl}_3$  的絮凝效果。取一定量的  $\text{AlCl}_3$  溶液加  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  使之转变成  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，再用适量的  $\text{AlCl}_3$  溶液溶解  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，使之具有合适的中和比，此时溶液中的有效组分占优势。选择一定的温度下聚合一定时间，可以得到黏稠状液体产品。

聚碱式氯化铝产品有液体和固体两种性状。加热聚合物， $100^\circ\text{C}$  前它仅失去 3% 左右的吸附水，随温度升高，聚合物大量裂解出  $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，最后剩下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  固体。在实验室可将聚合好的液体产品在瓷盘或蒸发皿中铺开，于烘箱中控制温度干燥得到淡黄色固体产品。制备所得产品可以做净水效果实验进行性能评估。

## 5.19 水合硝酸钇与硝酸钇 DMF 配合物的制备和结构测定

提示：

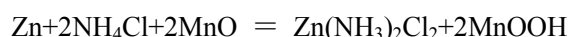
无水硝酸钇极易吸水， $\text{Y}_2\text{O}_3$  和硝酸反应只能分离出水合硝酸钇。它与 DMF 反应，生成无水配合物  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{DMF})_3$ 。通过元素分析、IR、X 射线粉末衍射分析和热分解研究，对配合物的结构进行测定，使学生了解研究配合物的一般方法，并提高学生使用分析仪器的能力。

## 5.20 废旧干电池的综合利用

提示：

干电池的种类很多，除了我们最常用的普通锌锰干电池外，还有广泛用于电动助听器中的锌汞电池，用于电子表、袖珍电子计算器中的银锌微型纽扣电池，常用于手机、笔记本电脑、摄像机等便携式电子设备中的镍镉电池、镍氢电池、锂离子电池等。随着人们对生活的快捷、方便的要求，对各种电池的需求量也越来越大，由此带来的环境污染和资源浪费问题也日益突出。由于废旧电池中含有的  $\text{Hg}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Ni}$  等金属或其盐可以溶解于水，或渗入土壤中，而最终通过食物链影响人们的身体健康，所以全社会正在开展回收废旧电池的活动。如何合理地、经济地、无污染地从废旧电池中回收、提取有用的物质，这是解决废旧电池污染的根本途径。

不同电池的组成物质不同，其回收利用的方法不同。如日常生活中常用的锌锰干电池，其负极是作为电池壳体的  $\text{Zn}$  电极，正极是被  $\text{MnO}_2$  包围着的石墨电极，电解质是  $\text{ZnCl}_2$  及  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的糊状物。其放电过程中的化学反应为



回收处理废锌锰干电池可以获得多种物质，如  $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  和碳棒。关于废锌锰干电池的综合利用研究可开展以下几个方面的工作：

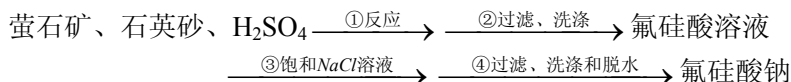
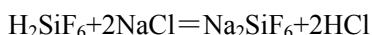
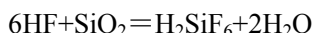
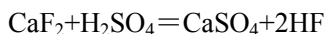
- 1、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  的提取及提纯，并进行定性和定量分析。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  中  $\text{NH}_4^+$  的含量分析用甲醛法。
- 2、 $\text{MnO}_2$  的提取。
- 3、由锌壳制备七水硫酸锌。
- 4、制备锌锰复合微肥。

## 5.20 由低品位萤石矿制备氟硅酸钠及产品纯度的测定

提示:

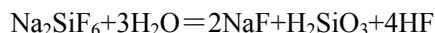
氟硅酸钠是一种白色粉状的无机精细化工产品,可作为玻璃和搪瓷的乳白剂、助熔剂、木材防腐剂、农业杀虫剂、耐酸水泥的吸湿剂等。本实验可以采用萤石矿(含  $\text{CaF}_2$ )和石英砂(含  $\text{SiO}_2$ )作为主要原料来制备氟硅酸钠。

制备反应原理及工艺流程如下



其中萤石矿的粒度、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的浓度和用量、反应温度和时间以及  $\text{NaCl}$ 用量等实验条件都可能影响到氟硅酸钠制备的纯度。

产品的纯度可以采用重量法直接测定,也可以用氟硅酸钠水解释放出  $\text{HF}$ ,再用  $\text{NaOH}$ 标准溶液滴定  $\text{HF}$ 间接测定,反应方程式如下



## 5.21 $\text{CaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备与分析

提示:

1、 $\text{CaO}_2$ 的合成 在元素周期表中 I A、II A 族及 Ag、Zn 等元素均可形成化学稳定性各异简单过氧化物。它们是氧化剂,对生态环境是友好的,生产过程中一般不排放污染物。可以实现污染的“零排放”。

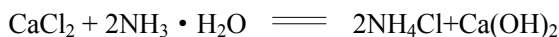
$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 是白色结晶粉末,  $50^\circ\text{C}$ 转化为  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $110\sim 150^\circ\text{C}$ 可以脱水,转化为  $\text{CaO}_2$ ,室温下较为稳定,加热到  $270^\circ\text{C}$ 时分解为  $\text{CaO}$ 和  $\text{O}_2$ ,反应式为

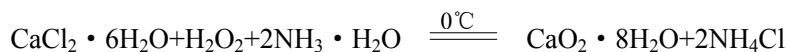
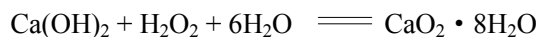


$\text{CaO}_2$ 难溶于水,不溶于乙醇与丙酮,在潮湿的空气中也会缓慢分解,它与稀酸反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,若放入微量  $\text{KI}$ 作为催化剂,可作为应急氧气源。

$\text{CaO}_2$ 广泛作为杀菌剂、防腐剂、解酸剂和油类漂白剂,  $\text{CaO}_2$ 也是种子及谷物的消毒剂,例如将  $\text{CaO}_2$ 用于稻谷种子拌种,不易发生秧苗烂根。 $\text{CaO}_2$ 是口香糖、牙膏、化妆品的添加剂。若在面包烤制中添加一定量的  $\text{CaO}_2$ ,能引发酵母增长,增加面包的可塑性。用聚乙烯醇等微溶于水的聚合物包裹  $\text{CaO}_2$ 微粒,可以制成寿命长、活性大的氧化剂。据有关资料报道,  $\text{CaO}_2$ 可代替活性污泥处理城市污水,降低 COD 和 BOD(即化学需氧量和生化需氧量)。

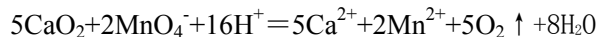
制备  $\text{CaO}_2$ 的原料可以是  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 及  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,也可以是  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 及  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。在较低温度下,通过原料物质之间的反应,在水溶液中生成  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,在  $110^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥,得到白色或淡黄色粉末固体  $\text{CaO}_2$ 。产品要放在封闭容器中置于低温干燥处保存。在反应过程中加入微量  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 及少量乙醇,可以增加  $\text{CaO}_2$ 的化学稳定性,有利用提高产率。有关化学反应式如下





分离出的  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  的母液可以循环使用。

2、 $\text{CaO}_2$  含量的测定 在酸性条件下， $\text{CaO}_2$  与稀酸反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，用标准  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定所生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，以确定含量。加入微量  $\text{MnSO}_4$  可加速反应，总反应式如下



$$w(\text{CaO}_2) = \frac{\frac{5}{2}c(\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4)M(\text{CaO}_2)}{m_s} \times 100\%$$

## 5.22 复合金属聚硅硫酸盐的制备与性能研究

提示:

无机高分子絮凝剂(IPF)是一类新型的水处理药剂，上个世纪60年代在世界上发展起来，它比较原有的传统药剂(铝盐、铁盐)可以成倍地提高效能而价格相对较低，因而已成为主流水处理药剂。研究表明，无机高分子絮凝剂与传统的絮凝剂相比，在形态、作用机理、应用范围和最佳工艺参数等方面都有显著的区别。

我国在二十世纪60年代开始研制和生产聚合氯化铝，二十世纪80年代后又研制和生产聚合硫酸铁，陆续发展了多种原料和工艺制造方法，基本上结合中国的条件，建立起独具特色的工艺路线和生产体系，满足了全国用水和废水处理的发展需求。无机高分子絮凝剂虽然在形态、聚合度及相应的絮凝效果方面比传统的无机盐絮凝剂要好，但是比有机絮凝剂则要差些，而且还存在对进一步水解反应的不稳定性问题，这些主要弱点促使研究和开发就向各种复合型无机高分子絮凝剂发展。复合絮凝剂有各种成分，其主要原料是铝盐、铁盐和硅酸盐，它们可以预先分别羟基化聚合后再混合，也可以先混合再加以羟基化聚合，但最终总要形成羟基化的更高聚合度的无机高分子形态，才会达到优异的絮凝性能。在复合絮凝剂中各组分的适当配比和制备时的最佳工艺是研究的重要方面，制备过程中和最终产品内各组分的化学形态转化及其综合结果是研究和应用时的关键问题。复合絮凝剂中每种组分在总体结构和凝聚—絮凝效果中都会作出贡献，但可能在不同方面的作用有正效应和负效应，如何在加强一种效应的同时尽量把另一种不利效应控制在有限程度，这是应在发展和选用复合絮凝剂时作为重要考虑的因素，取得综合的净增处理效果应是复合改性所应遵循的原则。

铝盐絮凝剂的特点是形成的絮体大，有较好的脱色作用，但絮体松散易碎，沉降速度慢，水解聚合速度缓慢而易控制。铁盐絮凝剂的特点是原料价廉易得，形成的絮体密实，沉降速度快，但不易控制，同时絮体较小，卷扫作用差，处理后水的色度较深。因此，开发两种或两种以上复合的絮凝剂显得尤为重要。可以将多种金属同时引入，除铁铝外，还有一些研究者在聚硅酸中引入镁、锰、锌、钙等金属离子。

聚硅酸金属盐是一类新型无机高分子絮凝剂，是在聚硅酸(即活化硅酸)及传统的铝盐、铁盐等絮凝

剂的基础上发展起来的聚硅酸与金属盐的复合产物。由于该类絮凝剂同时具有电中和、吸附架桥等作用，絮凝效果好，且易于制备，价格便宜，引起了水处理界的极大关注，成为国内外无机高分子絮凝剂研究的一个热点。

### 5.23 聚硅硫酸铁（铝）的制备与性能研究

提示：

无机高分子絮凝剂(inorganic polymer flocculants, IPF)是 20 世纪 60 年代后发展起来的新一代絮凝剂，其性能比传统无机盐絮凝剂硫酸铝、氯化铁等更优异，价格比有机高分子絮凝剂(Organic Polymer Flocculants, OPF)聚丙烯酰胺等更低廉，而且许多有机高分子絮凝剂如聚丙烯酰胺类絮凝剂不易降解，容易产生二次污染，因此无机高分子絮凝剂（IPF）已成功地应用在给水、工业废水及城市污水处理中，逐渐成为主流絮凝剂，在我国实际用量占絮凝剂总量的 30~60%。

将金属离子引入聚硅酸的思路是基于带负电荷的聚硅酸具有较高的相对分子质量，对水中的胶粒具有较强的吸附架桥能力，而金属离子在水溶液中水解可形成系列带正电荷的水解羟基金属离子，具有较强的电中和能力。将两者结合充分利用了各自的优点，同时利用了两者的协同增效作用。研究较多的是铝、铁盐，其次是锌、镁、钛、钙等金属盐。

铝盐引入聚硅酸制备得到聚硅酸铝混凝剂，与普通的聚铝混凝剂相比表现出优异的絮凝效果。聚硅酸铝的絮凝过程中，胶体的脱稳过程与粒子的架桥作用同时发生，形成的絮体大，有较好的脱色作用。

铁盐引入聚硅酸制备得到聚硅酸铁，其性能特点是形成的絮体密实，沉降速度快，pH 值适用范围广，沉渣体积小，处理成本低。引入的铁盐有三价氯化铁、硫酸铁及二价的硫酸亚铁等，一般来说引入三价的铁盐效果好过二价的铁盐。

聚硅硫酸铁（铝）絮凝剂是一种高效低耗、无二次污染的新型的无机高分子絮凝剂，具有良好的电性中和及架桥吸附作用，它既可用于污水的絮凝处理，也可用于饮用水的净化，受到人们的广泛关注。

## 附 录

附录 I 常用试剂的摩尔质量

化学式	$M_B/g \cdot mol^{-1}$	化学式	$M_B/g \cdot mol^{-1}$
-----	------------------------	-----	------------------------

AgBr	187.77	CuSCN	121.62
AgCN	133.89	CuI	190.45
AgCl	143.32	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	187.55
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	331.73	CuO	79.55
AgI	234.77	Cu <sub>2</sub> O	143.09
AgNO <sub>3</sub>	169.87	CuSO <sub>4</sub>	159.61
AgSCN	165.95	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	249.69
AlCl <sub>3</sub>	133.34	Cu <sub>2</sub> O	143.09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.96	CuSO <sub>4</sub>	159.61
Al(OH) <sub>3</sub>	78.00	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	249.69
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	342.14	FeCl <sub>2</sub>	126.75
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197.84	FeCl <sub>3</sub>	162.21
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	229.84	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	270.30
BaCO <sub>3</sub>	197.34	Fe NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	482.20
BaCl <sub>2</sub>	208.23	Fe (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	392.13
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	244.26	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	241.86
BaO	153.33	FeO	71.85
Ba(OH) <sub>2</sub>	171.34	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.69
BaSO <sub>4</sub>	233.39	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	231.54
BiCl <sub>3</sub>	315.34	Fe(OH) <sub>3</sub>	106.87
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	395.00	FeS	87.91
CO	28.01	FeS <sub>2</sub>	119.98
CO <sub>2</sub>	44.01	FeSO <sub>4</sub>	151.91
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	60.06	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	278.02
CaCO <sub>3</sub>	100.09	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	125.94
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	128.10	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	141.94
CaCl <sub>2</sub>	110.98	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61.83
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	219.08	HBr	80.91
CaO	56.08	HCN	27.02
Ca(OH) <sub>2</sub>	74.09	HCOOH	46.02
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	310.18	CH <sub>3</sub> COOH	60.05
CaSO <sub>4</sub>	136.14	HC <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (苯甲酸)	122.12
CoCl <sub>2</sub>	129.84	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	62.02
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	237.93	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90.04
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	182.94	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	126.07
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	291.03	HCl	36.46
CrCl <sub>3</sub>	158.35	HF	20.01
CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	266.44	HI	127.91
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	151.99	HNO <sub>2</sub>	47.01
化学式	M <sub>B</sub> /g·mol <sup>-1</sup>	化学式	M <sub>B</sub> /g·mol <sup>-1</sup>
HNO <sub>3</sub>	63.01	Mg(OH) <sub>2</sub>	58.32
H <sub>2</sub> O	18.01	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	222.55
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34.01	MnO	70.94
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98.00	MnO <sub>2</sub>	86.94
H <sub>2</sub> S	34.08	MnS	87.00
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	82.08	MnSO <sub>4</sub>	151.00

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.08	NH <sub>3</sub>	17.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	141.94	NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (乙酸盐)	77.08
HgCl <sub>2</sub>	271.50	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	142.11
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	472.09	NH <sub>4</sub> Cl	53.49
HgI <sub>2</sub>	454.40	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	96.09
HgSO <sub>4</sub>	296.65	NH <sub>4</sub> F	37.04
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	324.60	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80.04
HgO	216.59	NH <sub>4</sub> SCN	76.12
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	474.38	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	132.14
KBr	119.00	NO	30.01
KBrO <sub>3</sub>	167.00	NO <sub>2</sub>	46.01
KCl	74.55	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	381.37
KClO <sub>3</sub>	122.55	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (乙酸盐)	82.03
KClO <sub>4</sub>	138.55	NaCN	49.01
KCN	65.12	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105.99
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138.21	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	134.00
KHC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	146.14	NaCl	58.44
KHC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	254.19	NaHCO <sub>3</sub>	84.01
KHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (酒石酸盐)	188.18	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	119.98
KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (苯二甲酸盐)	204.22	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	141.96
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	174.26	Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Y·2H <sub>2</sub> O(乙二胺四乙酸盐)	372.24
KI	166.00	NaNO <sub>3</sub>	84.99
KIO <sub>3</sub>	214.00	Na <sub>2</sub> O	61.98
KMnO <sub>4</sub>	158.03	NaOH	40.00
KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	282.22	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	163.94
KNO <sub>3</sub>	101.10	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	126.04
K <sub>2</sub> O	94.20	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.04
KOH	56.10	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	158.11
KSCN	97.18	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	248.19
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	194.19	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	141.94
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	294.18	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (乙酸盐)	325.30
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	329.25	PbCrO <sub>4</sub>	323.20
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	368.36	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	331.20
MgCO <sub>3</sub>	84.31	PbO	223.20
MgCl <sub>2</sub>	95.21	PbO <sub>2</sub>	239.20
MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	137.31	PbS	239.30
MgO	40.30	ZnCO <sub>3</sub>	125.39
PbSO <sub>4</sub>	303.30	ZnCl <sub>2</sub>	136.29
SO <sub>2</sub>	64.06	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	189.39
SO <sub>3</sub>	80.06	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	297.48
SiO <sub>2</sub>	60.08	ZnO	81.39
SnCl <sub>2</sub>	189.60	ZnS	97.46
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	225.63	ZnSO <sub>4</sub>	161.54
SnCl <sub>4</sub>	260.50	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	287.55
SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	350.58		

附录II 常用酸碱在水中的解离常数(25℃)

弱电解质	解离常数 $K^\theta$	$pK^\theta$	弱电解质	解离常数 $K^\theta$	$pK^\theta$
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$K^\theta_1=6.03\times 10^{-3}$	2.22	HNO <sub>2</sub>	$K^\theta=4.60\times 10^{-4}$	3.33
	$K^\theta_2=1.70\times 10^{-7}$	6.77	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$K^\theta_1=7.52\times 10^{-3}$	2.12
	$K^\theta_3=3.95\times 10^{-12}$	11.40		$K^\theta_2=6.23\times 10^{-8}$	7.20
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$K^\theta=7.30\times 10^{-10}$	9.14		$K^\theta_3=2.20\times 10^{-13}$	12.66
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$K^\theta_1=4.30\times 10^{-7}$	6.37	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	$K^\theta_1=1.70\times 10^{-10}$	9.77
	$K^\theta_2=5.61\times 10^{-11}$	10.25		$K^\theta_2=1.58\times 10^{-12}$	11.80
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$K^\theta_1=5.90\times 10^{-2}$	1.23	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$K^\theta_1=1.54\times 10^{-2}$	1.81
	$K^\theta_2=6.40\times 10^{-5}$	4.19		$K^\theta_2=1.02\times 10^{-7}$	6.99
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$K^\theta_1=1.80\times 10^{-1}$	0.74	HCOOH	$K^\theta=1.77\times 10^{-4}$	3.75
	$K^\theta_2=3.16\times 10^{-7}$	6.49	CH <sub>3</sub> COOH	$K^\theta=1.75\times 10^{-5}$	4.75
HCN	$K^\theta=4.93\times 10^{-10}$	9.31	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	$K^\theta_1=1.12\times 10^{-3}$	2.95
HF	$K^\theta=3.53\times 10^{-4}$	3.45		$K^\theta_2=3.91\times 10^{-6}$	5.41
H <sub>2</sub> S	$K^\theta_1=1.07\times 10^{-7}$	6.97	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	$K^\theta=1.1\times 10^{-10}$	9.95
	$K^\theta_2=1.26\times 10^{-13}$	12.90	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	$K^\theta=1.76\times 10^{-5}$	4.75
HCIO	$K^\theta=2.98\times 10^{-8}$	7.53	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	$K^\theta=1.4\times 10^{-9}$	8.85

附录III 常用酸碱溶液的相对密度和浓度

试剂名称	化学式	密度(20℃)/g·mL <sup>-1</sup>	质量分数/%	物质的量浓度/mol·L <sup>-1</sup>
浓盐酸	HCl	1.19	37	12
稀盐酸		1.10	20	6
浓硝酸	HNO <sub>3</sub>	1.42	72	16
稀硝酸		1.20	32	6
浓硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.84	98	18
稀硫酸		1.18	25	3
冰醋酸	CH <sub>3</sub> COOH	1.05	99	17
稀醋酸		1.04	34	6
高氯酸	HClO <sub>4</sub>	1.75	72	12
磷酸	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.71	85	15
氢氟酸	HF	1.14	40	23
浓氨水	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.90	28	15
稀氨水		0.96	10	6
稀氢氧化钠	NaOH	1.22	20	6

附录IV 常用试剂的基本性质

## (I) 常用指示剂

## 常用酸碱指示剂

指示剂	变色范围 pH	颜色		$pK^a(HIn)$	配制方法
		酸性	碱性		

百里酚蓝 (第一次变色)	1.2~2.8	红	黄	1.6	0.1%的 20%酒精溶液
甲基黄	2.9~4.0	红	黄	3.3	0.1%的 90%酒精溶液
甲基橙	3.1~4.4	红	黄	3.4	0.05%的水溶液
溴酚蓝	3.1~4.6	黄	紫	4.1	0.1%的 20%酒精溶液或其钠盐的水溶液
溴甲酚绿	4.0~5.6	黄	蓝	4.9	0.1%的 20%酒精溶液或其钠盐的水溶液
甲基红	4.4~6.2	红	黄	5.2	0.1%的 60%酒精溶液或其钠盐的水溶液
溴百里酚蓝	6.0~7.6	黄	蓝	7.3	0.1%的 20%酒精溶液或其钠盐的水溶液
中性红	6.8~8.0	红	亮黄	7.4	0.1%的 60%酒精溶液
酚红	6.7~8.4	黄	红	8.0	0.1%的 60%酒精溶液或其钠盐的水溶液
酚酞	8.0~9.6	无	红	9.1	0.5%的 90%酒精溶液
百里酚蓝	8.0~9.6	黄	蓝	8.9	0.1%的 20%酒精溶液
百里酚酞	9.4~ 10.6	无	蓝	10.0	0.1%的 90%酒精溶液

常用金属指示剂

名称	适用范围 pH	颜色		配制方法
		游离态	化合物	
铬黑 T	8~10	蓝	酒红	与 NaCl 按 1 : 100 研磨
钙指示剂	12~13	蓝	酒红	与 NaCl 按 1 : 100 研磨
二甲酚橙	< 6	亮黄	红	0.2%水溶液
磺基水杨酸	1.5~3	无	紫红	1%水溶液
PAN 指示剂	2~12	黄	红	1%乙醇溶液
酸性铬蓝 K	8~13	蓝	红	与 NaCl 按 1 : 100 研磨

常用氧化还原指示剂

名称	$\varphi_{In}^{\theta'}/V$ $c(H^+)=1mol \cdot L^{-1}$	颜色		配制方法
		氧化态	还原物	
二苯胺	0.76	紫	无色	1%的浓硫酸溶液
二苯胺磺酸钠	0.85	紫红	无色	0.5%水溶液
N-邻苯氨基苯甲酸	1.08	紫红	无色	0.1g 指示剂加 20mL5%的 $Na_2CO_3$ 溶液, 用水稀释至 100 mL



邻二氮菲-铁 (II)	1.06	浅蓝	红	1.485g 邻二氮菲加 0.695gFeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, 溶于 100 mL 水中。
5-硝基邻二氮 菲-铁 (II)	1.25	浅蓝	紫红	1.608g5-硝基邻二氮菲加 0.695gFeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, 溶于 100 mL 水中。

(II) 常用缓冲溶液

缓冲溶液组成	pK <sup>θ</sup> <sub>a</sub>	缓冲溶液 pH	缓冲溶液配制方法
氨基乙酸-HCl	2.35(pK <sup>θ</sup> <sub>a1</sub> )	2.3	取 150g 氨基乙酸溶于 500mL 水中, 加 80mL 浓 HCl, 加水稀释至 1L
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -柠檬酸盐		2.5	取 113g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O 溶于 200mL 水 中, 加柠檬酸 387g, 溶解过滤后稀释至 1L
一氯乙酸-NaOH	2.86	2.8	取 200g 一氯乙酸溶于 200mL 水中, 加 40g NaOH, 溶解后稀释至 1L
邻苯二甲酸氢钾 -HCl	2.95 (pK <sup>θ</sup> <sub>a1</sub> )	2.9	取 500g 邻苯二甲酸氢钾溶于 500mL 水 中, 80mL 加浓 HCl, 稀释至 1L
甲酸-NaOH	3.76	3.7	取 95g 甲酸和 40g NaOH 于 500mL 水 中, 溶解后稀释至 1L
NaAc-HAc	4.74	4.7	取 83g 无水 NaAc 溶于水中, 加 60mL 冰 HAc, 稀释至 1L
六次甲基四胺-HCl	5.15	5.4	取 40g 六次甲基四胺溶于 200mL 水中, 加 10mL 浓 HCl, 稀释至 1L
Tris-HCl (三羟甲基氨基甲烷 CNH <sub>2</sub> (HOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> )	8.21	8.2	取 25gTris 试剂溶于水中, 加 8mL 浓 HCl, 稀释至 1L
NH <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> Cl	9.26	9.2	取 54g NH <sub>4</sub> Cl 溶于水中, 加 63mL 浓氨 水, 稀释至 1L

(III) 常用基准物质

应用 范围	基准物质	干燥处理及保存	标定 对象
酸	碳酸钠 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	铂坩埚中 500~650℃ 保持 40~50min 后, 于硫酸干燥 器中冷却	酸
	邻苯二甲酸氢钾 (KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )	110~120℃ 下干燥至恒重, 于干燥器中冷却	碱
滴 定	硼砂 (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O)	室温下(低于 35℃) 在装有 NaCl 和蔗糖饱和溶液的干燥 器(湿度 70%) 中干燥	酸
	二水合草酸 (H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	室温空气干燥	碱 KMnO <sub>4</sub>

定	氨基磺酸 (HOSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )	于真空硫酸干燥器中保持 48h	碱
氧化还原滴定	重铬酸钾 (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	粉碎后于 100~110℃ 保持 3~4h 后, 硫酸干燥器中冷却	还原剂
	草酸钠 (Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	150~200℃ 保持 2h 后, 于硫酸干燥器中冷却	氧化剂
	碘酸钾 (KIO <sub>3</sub> )	120~140℃ 保持 1.5~2h 后, 于硫酸干燥器中冷却	还原剂
	金属铜 (Cu)	依次用乙酸(2:98)、水和 95%乙醇洗净, 立即放入 CaCl <sub>2</sub> 或硫酸干燥器中, 放置 24h 以上。	还原剂
	三氧化二砷 (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	于硫酸干燥器中干燥至恒重, 或常温下于真空硫酸干燥器中保持 24h	氧化剂
配位滴定	碳酸钙 (CaCO <sub>3</sub> )	110℃	EDTA
	金属锌 (Zn)	依次用盐酸(1:3)、水和丙酮洗净, 立即放入 CaCl <sub>2</sub> 或硫酸干燥器中放置 24h 以上	EDTA
沉淀滴定	氯化钠 (NaCl)	铂坩埚中 500~650℃ 保持 40~50min 后, 于硫酸干燥器中冷却	AgNO <sub>3</sub>

附录 V 不同温度下水的饱和蒸气压

温度/ ℃	压力/kPa	温度/ ℃	压力/kPa	温度/ ℃	压力/kPa	温度/ ℃	压力/kPa
0	0.61129	26	3.3629	52	13.623	78	43.665
1	0.65716	27	3.5670	53	14.303	79	45.487
2	0.70605	28	3.7818	54	15.012	80	47.373
3	0.75813	29	4.0078	55	15.752	81	49.324
4	0.81359	30	4.2455	56	16.522	82	51.342
5	0.87260	31	4.4953	57	17.324	83	53.428
6	0.93537	32	4.7578	58	18.159	84	55.585
7	1.0021	33	5.0335	59	19.028	85	57.815
8	1.0730	34	5.3229	60	19.932	86	60.119
9	1.1482	35	5.6267	61	20.873	87	62.499
10	1.2281	36	5.9453	62	21.851	88	64.958
11	1.3129	37	6.2795	63	22.868	89	67.496
12	1.4027	38	6.6298	64	23.925	90	70.117
13	1.4979	39	6.9969	65	25.022	91	72.823
14	1.5988	40	7.3814	66	26.163	92	75.614
15	1.7056	41	7.7840	67	27.347	93	78.494
16	1.8185	42	8.2054	68	28.576	94	81.465

17	1.9380	43	8.6463	69	29.852	95	84.529
18	2.0644	44	9.1075	70	31.176	96	87.688
19	2.1978	45	9.5898	71	32.549	97	90.945
20	2.3388	46	10.094	72	33.972	98	94.301
21	2.4877	47	10.620	73	35.448	99	97.759
22	2.6447	48	11.171	74	36.978	100	101.32
23	2.8104	49	11.745	75	38.565		
24	2.9850	50	12.344	76	40.205		
25	3.1690	51	12.970	77	41.905		