

实验五十一 溶胶的制备及其稳定性

一、实验目的

1. 了解溶胶的制备方法
2. 了解影响溶胶聚沉的因素
3. 了解大分子物质对溶胶的保护作用

二、实验原理

胶体是指一种或几种物质以一定的分散程度（粒子直径在 1—100nm）分散在另一种物质中所形成的体系。其中以固体分散在水中的溶胶最为重要。以下讨论的都是指这种水溶胶。

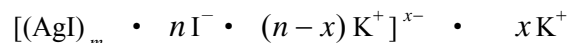
要制备出比较稳定的溶胶必须满足两个条件：

- (1) 固体分散相粒子大小必须在胶体分散度的范围内。
- (2) 胶粒在液体介质中要保持分散，不聚结（一般需加稳定剂）。

通常制备溶胶有 2 种方法：

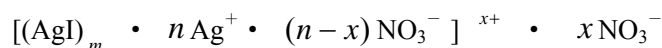
- (1) 凝聚法，即在一定条件下使小分子或离子聚结成胶体分散度的大小。
- (2) 分散法，即是将大块固体分割到胶体分散度的大小。

溶胶的性质与其结构有关。本实验用 AgNO_3 和过量的 KI 所制备的 AgI 溶胶 (A) 的胶团结构简图如下：



此溶胶由 m 个 AgI 组成胶核。由于 KI 过量，溶液中还剩下 K^+ 、 NO_3^- 、 I^- 等离子。因为胶核可有选择地吸附与其组成相类似离子的倾向，所以 I^- 在胶核表面优先吸附，使胶核带上了负电荷。溶液中与其电性相反的 K^+ （反离子）也部分被吸附在胶核表面形成吸附层，胶核和吸附层构成胶粒，剩下的其余反离子松散的分布在胶粒外面，形成扩散层。扩散层和胶粒合称为胶团。在溶胶中胶粒是独立运动单位。因此 AgI 溶胶 (A) 的胶粒是带负电的。

本实验用过量的 AgNO_3 和少量的 KI 制成的 AgI 溶胶 (B) 的胶团结构简图如下：



同理可推断出 AgI 溶胶 (B) 的胶粒是带正电的。

由于胶粒带电是导致其具有稳定性的原因之一。因此，电解质的加入或带相反电荷溶胶的混合，都将破坏胶团的双电层结构，使溶胶发生聚沉。电解质能使溶胶聚沉，其起主要作用的是与胶粒带相反电荷的离子，这种离子价态越高，聚沉溶胶的能力越强。此外，电解质在溶胶中的浓度越大，必越有利于溶胶的聚沉。通常把能使溶胶聚沉所需的电解质的最低浓度称为聚沉值 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

$$\text{聚沉值} = \frac{M \cdot V_1}{V} \times 1000$$

式中： M 为外加电解质溶液浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， V_1 为发生聚沉时所加电解质溶液的最小体积 (mL)， V 为发生聚沉时溶胶的总体积 (mL)。

当在溶胶里加入适量的大分子物质溶液，可提高溶胶对电解质的稳定性，这种作用叫大分子对溶胶的保护作用。

三、仪器与试剂

烧杯 (200mL、100mL)，玻璃漏斗，试管，滤纸，酒精灯。

酸碱： HCl ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

盐： FeCl_3 (5%)， KI ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， KCl ($2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， AgNO_3 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， AlCl_3 (1%)， K_2CrO_4 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

其它：明胶 (0.5%)。

四、实验内容

1. 溶胶的制备

1.1 化学凝聚法：

1.1.1 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶制备

取蒸馏水 50mL 于烧杯中，煮沸后，逐滴加入 5%的 FeCl_3 溶液 6mL，并不断搅拌，待 FeCl_3 加完后，再煮沸 1—2 分钟，即得深红色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。立即用冷水冷却到室温，留待后续实验。

1.1.2 AgI 溶胶 (A) 制备

取 15mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KI 溶液于 50mL烧杯中，一边搅拌，一边用滴管缓慢滴加 10mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液，制得AgI溶胶(A)。留待后续实验。

1.1.3 AgI 溶胶 (B) 制备

仿照实验 1.1.2 的方法，在 15mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液中，一边搅拌，一边滴加 10mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KI 溶液，制得AgI溶胶(B)。留待后续实验。

1.2 分散法

1.2.1 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶制备

取 10mL 1% AlCl_3 于一小烧杯中，一边搅拌，一边滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液，当有沉淀析出后，过滤，用蒸馏水洗涤 2—3 次。然后将滤纸上沉淀转入 100mL蒸馏水中，煮沸，中间可加入 2—3 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HCl。煮沸 30 分钟后，取上面清液，冷却至室温。留待后序实验。

2. 影响溶胶聚沉的因素

2.1 测定不同电解质对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的聚沉能力

2.1.1 取 5 支试管加以标号。现有浓度为 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl溶液，请设计使每管中KCl溶液浓度相差 10 倍，且每管体积相等。将自制的 1mL $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶加入各管，摇匀，计时，15 分钟后，记录其中使溶胶明显发生聚沉（浑浊）的最小电解质浓度。

2.1.2 现有浓度分别为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K_2CrO_4 溶液和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，仿照实验 2.1.1 的方法，测它们分别使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶发生明显聚沉的最小浓度值。

2.2 带不同电荷的溶胶的相互聚沉

2.2.1 自行设计实验验证实验内容 1 中制备的四种溶胶，哪些等体积混合会发生聚沉。例如将 5mL AgI 溶胶 (A) 和 5mL AgI 溶胶 (B) 混合。

3. 大分子物质对溶胶的保护作用

3.1 取两支试管，各加入 2mL自制的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶，然后在一支试管加 2 滴 0.5%的明胶，另一支试管加 2 滴蒸馏水，振荡试管，然后分别滴加 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，记录两支试管发生聚沉所需 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液的滴数，并解释现象。

五、预习内容

1. 一般自制一种溶胶后，如何推断其胶粒电性，如何验证？

2. 当设计某种电解质对某一溶胶的聚沉值实验时，应从哪些方面考虑。

3. 在本实验制备的四种溶胶中，哪些溶胶的相互混合会发生聚沉。

六、思考题

1. 从实验所得KCl、 K_2CrO_4 及 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的聚沉值，排列出它们对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶聚沉能力的大小顺序并计算聚沉值之比。

2. 大分子物质为何对溶胶有保护作用。

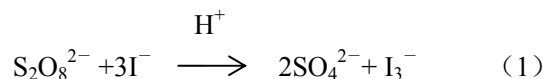
实验五十二 化学反应速率和活化能的测定

一、实验目的

1. 掌握浓度、温度、催化剂对化学反应速率的影响
2. 测定过二硫酸铵氧化碘化钾反应的反应速率，并计算反应级数、反应速率常数和反应的活化能

二、实验原理

在水溶液中，过二硫酸铵和碘化钾发生以下反应



反应的反应速率 ν 若用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 量随时间的不断降低来表示，

$$\text{则：} \quad \nu = -\frac{dc(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{dt} = k \cdot c^m(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \cdot c^n(\text{I}^-)$$

本实验测定的是一段时间 Δt 内反应的平均速率 $\bar{\nu}$ ，由于在 Δt 时间内本反应的 ν 变化较小，故可用平均速率近似代替起始速率。即：

$$\bar{\nu} = -\frac{\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{\Delta t} \approx k \cdot c^m(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \cdot c^n(\text{I}^-)$$

式中： $\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ 为 Δt 时间内 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度的改变值。 $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ 、 $c(\text{I}^-)$ 分别为两种离子的初始浓度； k 为反应速率常数； m, n 为决定反应级数的两个值； $m+n$ 即为反应级数。

为了测定在一定时间 Δt 内 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的变化值，可在混合 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液和 KI 溶液的同时，加入一定体积已知浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液和淀粉溶液，在反应 (1) 进行的同时，也同时进行着如下反应：



反应 (2) 比反应 (1) 进行得快，瞬间即可完成。由反应 (1) 生成的碘能立即与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 作用，生成无色的 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 和 I^- 。因此，在开始一段时间内，看不到碘与淀粉作用所显示的蓝色，但当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 用尽，反应 (1) 继续生成的微量 I_3^- 与淀粉作用，使溶液显示出蓝色。

根据此原理及从反应 (1) 和反应 (2) 可看出，从反应开始到溶液出现蓝色所需的时间 Δt 内， $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度的改变量为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在溶液中浓度的一半。由此，可计算出平均反应速率，再根据平均反应速率和反应物浓度的关系，进而求出反应级数和反应速率常数。

根据 Arrhenius 公式，反应速率常数与温度的关系： $\ln k/[k] = -\frac{E_a}{RT} + \ln A/[A]$

式中： E_a 为反应的活化能； R 为摩尔气体常数 ($8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)； A 为指前因子； T 为绝对温度； $[k]$ 和 $[A]$ 是代表该量的单位。

因此，可通过改变反应的温度，测得反应速率，此时可用反应速率代替反应速率常数，进而求得反应的活化能。

三、仪器与试剂

秒表，烧杯 (400mL、50mL)，大试管，玻棒，恒温水浴槽，电磁搅拌器，温度计，吸量管 (5mL, 2mL, 1mL)

盐： KNO_3 ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), KI ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

其它：淀粉 (0.2%)，

四、实验内容

1. 浓度对化学反应速率的影响

表 1 共设计有五组实验。在室温下，按表 1 所设计的试剂量，准确取出每组实验所需的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI 溶液， $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ， $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ， $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 和 0.2% 淀粉溶液于同一 50mL 小烧杯中，将小烧杯放在电磁搅拌器上搅拌，然后准确量取所需 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液，迅速加入小烧杯中，同时用秒表计时，待溶液刚一出现蓝色，立即停止计时，并记录 Δt 。

本实验通过加入不同体积的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 和 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液，使各组实验的总体积、离子强度保持不变，达到实验具有可比性。

表 1

实验编号 \ 试剂量 ml	KI $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	淀粉 0.2%	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	KNO_3 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
1	4.0	1.0	1.0	0	0	4.0
2	4.0	1.0	1.0	0	2.0	2.0
3	4.0	1.0	1.0	0	3.0	1.0
4	2.0	1.0	1.0	2.0	0	4.0
5	1.0	1.0	1.0	3.0	0	4.0

2. 温度对化学反应速率的影响

根据实验 1 表中 5 组实验的结果，选取你认为最合适的一组配方，做温度对化学反应速率的影响。具体做法为：选取二支大试管，一支按配方量加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI ，0.2% 淀粉， $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ， $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 和 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合溶液，另一支大试管加入 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液，然后将两支大试管同时放入比室温高 10°C 的恒温水浴槽中，待试管中溶液与水温相同时，把 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 迅速加到 KI 混合液中，同时启动秒表，并不断搅拌。当溶液刚出现蓝色时，停止计时，并记录 Δt 。

可在比室温低 10°C 和高 20°C 条件下，重复上述操作，记录 Δt ，求出反应活化能。

3. 催化剂对化学反应速率的影响

按表 1 中实验编号 4 的试剂用量将 KI ， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，0.2% 淀粉和 KNO_3 加入到一大试管中，再加入 2 滴 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，摇匀后，迅速加入 4ml $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液，振荡试管，记下反应时间，并与实验编号 4（不加催化剂）的反应时间相比较，得出定性结论。

五 预习内容

1. 设计实验数据记录表格。
2. 浓度、温度、催化剂对反应速率有何影响？

六 思考题

1. 不用 $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ 而用 $c(\text{I}^-)$ 或 $c(\text{I}_3^-)$ 表示反应速率，速率常数是否一致？
2. 本实验中，溶液出现蓝色是否表示反应终止？
3. “催化剂加入后，一定能加快化学反应的速率”，这句话对吗？

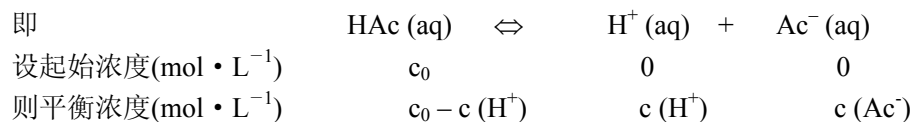
实验五十三 醋酸解离度和解离常数的测定

一、实验目的

1. 练习滴定管和移液管的使用及酸碱中和滴定的操作
2. 测定醋酸的解离度和解离常数
3. 学习使用 pH 计

二、实验原理

醋酸是一种弱电解质，在水溶液中始终存在着未解离分子同离子之间的平衡。当温度一定时，这个过程很快达到动态平衡



因为 $c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-)$

$$\text{所以其平衡常数表达式为: } K_{\text{HAc}}^{\theta} = \frac{\frac{c(\text{H}^+)}{c^{\theta}} \times \frac{c(\text{Ac}^-)}{c^{\theta}}}{\frac{c_0 - c(\text{H}^+)}{c^{\theta}}}$$

式中: K_{HAc}^{θ} 为HAc的解离常数;

c 分别表示平衡时 H^+ 或 Ac^- 的浓度;

c_0 表示HAc的起始浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

c^{θ} 表示标准浓度 ($1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

解离常数是温度的函数，与溶液的浓度无关。

醋酸解离程度的大小用解离度 α 表示， $\alpha = \frac{\text{已解离的电解质分子}}{\text{溶液中原电解质分子}}$

在稀的纯 HAc 溶液中，

$$\text{当 } c(\text{H}^+) < 5\% c_0 \text{ 时, } \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{HAc}}^{\theta}}{c_0 / c^{\theta}}}$$
，因此可看出，解离度的大小和电解质溶液的浓度

有关。

本实验采用pH计测定不同浓度醋酸的pH值，根据 $\text{pH} = -\log c(\text{H}^+)$ 计算出醋酸在此温度下的解离常数和不同浓度醋酸的解离度。

三、仪器及试剂

pH 计，碱式滴定管 (25mL)，吸量管 (10 mL、5mL、1 mL)，锥形瓶 (50 ml)，容量瓶 (25 mL)，烧杯 (50 mL)，洗耳球，分析天平。

固体试剂：邻苯二甲酸氢钾 (AR)，NaOH (C.P)。

酸碱：HAc (约 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，NaOH (约 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

其它：酚酞指示剂

四、实验内容

1. 标准 NaOH 溶液浓度的标定(注 1, 2)

先配制浓度约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 250 mL，转入试剂瓶，用橡皮塞塞紧，保存。然后，在分析天平上用差减法准确称取三份邻苯二甲酸氢钾 (其质量按消耗 10—15 mL

0.1 mol · L⁻¹ NaOH计, 请自己计算), 分别置于已标号的三个 50mL 锥形瓶中, 加 10 至 15 mL 新煮沸并冷却的蒸馏水, 温热溶解, 冷却至室温后加入二滴酚酞指示剂, 用标准 NaOH 溶液滴定至溶液显微红色, 且半分钟内不褪色为终点。(要求标定结果的相对平均偏差小于 0.2 %)

2. 醋酸溶液浓度的测定

用吸量管吸取两份 10.0mL 浓度约为 0.1 mol · L⁻¹ HAc 溶液, 分别置于 50 mL 的锥形瓶中, 各加二滴酚酞指示剂, 分别用标准 NaOH 溶液滴定至溶液显微红色, 且半分钟内不褪色为终点。计算醋酸溶液浓度。(要求两次滴定所用 NaOH 体积差小于 0.02mL)

3. 配制不同浓度的醋酸溶液

用移液管分取 10.0 mL、5.0mL、2.5 mL 已标定过的醋酸溶液于三个 25 mL 的容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 计算它们的准确浓度。

4. 不同浓度醋酸溶液的 pH 值

把以上四种不同浓度的醋酸溶液分别加入四只干燥的 50mL 烧杯中, 按由稀到浓的次序, 在 pH 计上分别测定它们的 pH 值。

五. 数据记录

1. 标准 NaOH 溶液浓度的标定

锥形瓶编号	邻苯二甲酸氢钾的重量	H ₂ O 的体积 (mL)	消耗 NaOH 的体积 (mL)	NaOH 的浓度	NaOH 浓度的均值
1					
2					
3					

2. 醋酸溶液浓度的测定

HAc 溶液体积 (mL)	消耗 NaOH 的体积	HAc 溶液准确浓度	HAc 浓度的均值
10.0			
10.0			

3. 测定不同浓度醋酸溶液的 pH 值

室温 ⁰C

HAc 溶液准确浓度	pH	α(H ⁺)	解离度	K ⁰ _{HAc}	K ⁰ _{HAc} 的均值

六 预习内容

1. 如果改变所测醋酸溶液的浓度或温度, 对解离度和解离常数有何影响?
2. 实验内容 4 中, 为何要用干燥的烧杯? 为何测 pH 值时要按从稀到浓的次序测定?

七 思考题

1. 25⁰C 时, 醋酸的解离常数为 1.76×10⁻⁵, 将实验温度下的解离常数和其比较。
2. 说明解离度和解离常数分别与 c₀ (表示 HAc 的起始浓度) 的关系。

注:

1. 邻苯二甲酸氢钾 (KHC₈O₄H₄) 通常在 100—125⁰C 干燥 2 小时后备用。
2. 两种配制不含 CO₃²⁻ 的 NaOH 溶液的方法
 - 2.1 用塑料容器配制 50% NaOH 溶液, 静置过夜, 吸取上层清液, 用新煮沸并冷却的蒸馏水稀释。

2.2 将配制好的NaOH溶液中加入 1—2ml的 20%BaCl₂，塞好瓶塞，摇匀，过夜，将上层清液转移至另一试剂瓶中待用。

实验五十四 电解质溶液和离子平衡

一、实验目的

1. 加深对解离平衡、同离子效应、盐类水解等理论的理解
2. 配制缓冲溶液并验证其性质
3. 了解沉淀溶解平衡及溶度积规则

二、实验原理

电解质溶液中的离子反应和离子平衡是化学反应和化学平衡的一个重要方面。无机化学反应大多数是在水溶液中进行的，参与这些反应的物质主要是酸、碱、盐。它们都是电解质，在水溶液中能够完全或部分解离成带电离子。因此酸、碱、盐之间的反应实际上是离子反应。

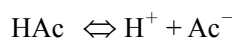
1. 电解质的分类和弱电解质的解离

电解质一般分为强电解质和弱电解质，在水溶液中能完全解离成为离子的电解质称为强电解质，在水溶液中仅能部分解离的电解质称为弱电解质。弱电解质在水溶液中存在下列解离平衡，如一元弱酸 HA：



2. 同离子效应

在弱电解质溶液中，由于加入与该弱电解质有共同离子（阳离子或阴离子）的强电解质，使弱电解质的解离度降低的现象称为同离子效应。例如在 HAc 溶液中加入 NaAc：



由于增加了 Ac⁻ 的浓度，使 HAc 解离度降低，酸性降低，pH 值增大。

同理，在氨水溶液中加入 NH₄Cl，由于增加了 NH₄⁺ 的浓度，可使氨水的解离度降低，pH 值降低。

3. 缓冲溶液

一般水溶液，常易受外界加酸、加碱或稀释而改变其原有的 pH 值。但也有一类溶液的 pH 值在一定范围内并不因此而有什么明显的变化，这类溶液称为缓冲溶液。常见的缓冲溶液为弱酸及其弱酸盐所组成的混合溶液或弱碱及其弱碱盐所组成的混合溶液。

缓冲溶液的 pH 值决定于 pK_a^θ （或 pK_b^θ ）及 c(酸) / c(碱)。当 c(酸) = c(碱) 时，

$\text{pH} = pK_a^\theta$ 或 $\text{pOH} = pK_b^\theta$ 。故配制一定 pH 值的缓冲溶液时，可根据需要，选 pK_a^θ 与

pH 相近的弱酸及其盐，或 pK_b^θ 与 pOH 相近的弱碱及其盐。

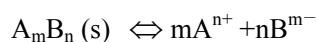
4. 盐类的水解

盐类的水解反应是由于组成盐的离子和水解离出来的 H⁺ 或 OH⁻ 离子作用，生成弱酸或弱碱的反应过程。水解反应往往使溶液显酸性或碱性。通常水解后生成的酸或碱越弱，则盐的水解度越大。

水解是中和反应的逆反应，是吸热反应，加热能促进水解作用。同时，水解产物的浓度也是影响水解平衡移动的因素。

5. 沉淀溶解平衡

在难溶电解质的饱和溶液中，未溶解的固体和溶解后形成的离子间存在多相离子平衡：



$$K_{sp}^{\theta} = \{c(A^{n+})/c^{\theta}\}^m \cdot \{c(B^{m-})/c^{\theta}\}^n$$

K_{sp}^{θ} 称为溶度积, 表示难溶电解质固体和它的饱和溶液达到平衡时的平衡常数。溶度积的大小与难溶电解质的溶解有关, 反映了物质的溶解能力。

溶度积可作为沉淀与溶解的判断基础。对难溶电解质 $A_m B_n$, 在一定的温度下。

若: $\{c(A^{n+})/c^{\theta}\}^m \cdot \{c(B^{m-})/c^{\theta}\}^n > K_{sp}^{\theta}$ 时, 溶液过饱和, 有沉淀析出

$\{c(A^{n+})/c^{\theta}\}^m \cdot \{c(B^{m-})/c^{\theta}\}^n = K_{sp}^{\theta}$ 时, 沉淀-溶解达到动态平衡

$\{c(A^{n+})/c^{\theta}\}^m \cdot \{c(B^{m-})/c^{\theta}\}^n < K_{sp}^{\theta}$ 时, 溶液未饱和, 无沉淀析出

如果在溶液中有两种或两种以上的离子都能被同一沉淀剂所沉淀, 根据各种沉淀的溶度积的差异, 它们在沉淀时次序有所不同, 这种先后沉淀的现象叫分步沉淀。

使一种难溶电解质转化为另一种难溶电解质, 即把沉淀转化为另一种沉淀的过程称为沉淀的转化。一般来说, 溶度积大的难溶电解质易转化为溶度积小的难溶电解质。

三、仪器与试剂

离心机, 离心管, 试管, 烧杯

固体试剂: NaAc(C.P), NH_4Cl (C.P), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (C.P), Zn粒

酸碱: HCl ($0.1mol \cdot L^{-1}$, $2mol \cdot L^{-1}$), HAc ($0.1mol \cdot L^{-1}$), HNO_3 ($6mol \cdot L^{-1}$),
NaOH ($0.1mol \cdot L^{-1}$, $2mol \cdot L^{-1}$), $NH_3 \cdot H_2O$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$, $6mol \cdot L^{-1}$)

盐: NaAc ($0.1mol \cdot L^{-1}$), NH_4Cl ($0.1mol \cdot L^{-1}$), $FeCl_3$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$),
 $Pb(NO_3)_2$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$), Na_2SO_4 ($0.1mol \cdot L^{-1}$), $K_2Cr_2O_7$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$),
 K_2CrO_4 ($0.1mol \cdot L^{-1}$), NaCl ($0.1mol \cdot L^{-1}$), Na_2CO_3 ($0.1mol \cdot L^{-1}$),
 NH_4Ac ($0.1mol \cdot L^{-1}$), $AgNO_3$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$), $CaCl_2$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$),
 $MgCl_2$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$), $NaHCO_3$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$), $Al_2(SO_4)_3$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$),
 Na_2S ($0.1mol \cdot L^{-1}$), NH_4Cl (饱和溶液), $(NH_4)_2C_2O_4$ (饱和溶液)。

其它: 甲基橙指示剂, 酚酞指示剂, pH 试纸(广泛, 精密)

四、实验内容

1. 比较盐酸和醋酸的酸性

1.1 取两支试管, 一支滴入 5 滴 $0.1mol \cdot L^{-1}HCl$, 另一支滴入 5 滴 $0.1mol \cdot L^{-1}HAc$, 然后再各滴加 1 滴甲基橙指示剂, 并稀释至 5mL, 观察溶液的颜色。

1.2 用pH试纸分别测定 $0.1mol \cdot L^{-1}HCl$ 和 $0.1mol \cdot L^{-1}HAc$ 溶液的pH值, 观察pH试纸的颜色变化并判断pH值。

1.3 取两支试管, 一支加入 10 滴 $0.1mol \cdot L^{-1}HCl$, 另一支滴加 10 滴 $0.1mol \cdot L^{-1}HAc$, 再各加 1 颗锌粒, 并加热试管, 比较两支试管中反应的快慢。

通过以上实验, 比较盐酸和醋酸有何不同, 为什么?

2. 用 pH 试纸测定下列溶液的 pH 值, 并与计算结果比较

$0.1mol \cdot L^{-1}NaOH$, $0.1mol \cdot L^{-1}NH_3 \cdot H_2O$, $0.1mol \cdot L^{-1}Na_2S$, $0.1mol \cdot L^{-1}HAc$

3. 同离子效应和缓冲溶液

3.1 取 2mL $0.1mol \cdot L^{-1}HAc$ 溶液, 加入 1 滴甲基橙指示剂, 摇匀, 溶液是什么颜色? 再加入少量NaAc固体, 使它溶解后, 溶液的颜色有何变化? 为什么?

3.2 取 2mL $0.1mol \cdot L^{-1}NH_3 \cdot H_2O$ 溶液, 加入 1 滴酚酞指示剂, 摇匀, 溶液是什么颜色? 再

加入少量 NH_4Cl 固体，使它溶解后，溶液的颜色有何变化？为什么？

3.3 在一试管中加入 $3\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和 $3\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAc}$ ，搅拌均匀后，用精密pH试纸测定其pH值。然后将溶液均分成两份，第一份加入 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ ，摇匀，测定其pH值；另一份加入 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ ，摇匀，测其pH值，解释观察到的现象。

3.4 在试管中加 6mL 蒸馏水，测其pH值。将其均分成两份，第一份加入 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ ，摇匀，测定其pH值；另一份加入 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ ，摇匀，测其pH值，解释观察到的现象。与实验 3.3 相比较，得出什么结论。

4. 盐类水解和影响水解平衡的因素

4.1 用精密pH试纸分别测定 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ ， $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Ac}$ ， $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 以及 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的pH值，解释观察到的现象。

4.2 取少量固体 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，用少量蒸馏水溶解后观察溶液的颜色，然后均分为三份。第一份留作比较；第二份加 3 滴 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ ；第三份小火加热煮沸。观察现象，并解释现象。加入 HNO_3 或加热对水解平衡有何影响？试加以说明。

4.3 取两支试管，一支加 $1\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液，另一支加 $1\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$ 溶液，用pH试纸分别测试它们的pH值，写出它们水解方程式。然后将 NaHCO_3 溶液倒入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中，观察有何现象？试加以说明。

5. 沉淀的生成和溶解

5.1 在两支试管中分别加入约 0.5mL 饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液和 $0.5\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液，混合均匀，观察白色沉淀 CaC_2O_4 生成。然后在一支试管内缓慢滴加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ ，并不断振荡，观察沉淀是否溶解；在另一支试管内逐滴加入饱和 NH_4Cl 溶液，并不断振荡，观察沉淀是否溶解？通过实验现象，比较在 CaC_2O_4 沉淀中加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 或饱和 NH_4Cl 后，对平衡的影响如何？

5.2 在两支试管中分别加入 $1\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$ 溶液，并逐滴加入 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至有白色 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成，然后在第一支试管中加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ ，并不断振荡，观察沉淀是否溶解；在另一支试管内逐滴加入饱和 NH_4Cl 溶液，并不断振荡，观察沉淀是否溶解？通过实验现象，比较在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀中加入 HCl 和饱和 NH_4Cl 后，对平衡的影响如何？

5.3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的溶解度的比较

5.3.1 取三支试管，第一支试管加 $0.5\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$ 溶液，第二支试管加入 $0.5\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液，第三支试管加入 $0.5\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$ 溶液，然后各加入约 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液数滴，观察记录三支试管中有无沉淀生成。

5.3.2 另取三支试管，一支试管取约 $0.5\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$ 溶液，一支试管取约 $0.5\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液，第三支试管取约 $0.5\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$ 溶液，然后在每只试管内各加入 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液数滴，观察记录三支试管中有无沉淀生成。

5.3.3 分别于三支试管中各取 4 滴饱和 NH_4Cl 和 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相混合的溶液（体积比为 1: 1），然后在第一支试管中加入约 $0.5\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$ 溶液，第二支试管中加入 $0.5\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液，第三支试管中加入 $0.5\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$ ，观察并记录三支试管中有无沉淀产生。

通过实验 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3, 比较 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的溶解度的相对大小，并加以解释。

6. 沉淀转化

6.1 在一支试管中加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液约 0.5mL ，然后再加入约 $0.5\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Na_2SO_4 ，观察沉淀的产生并记录沉淀的颜色。再加入约 $0.5\text{mL } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液，观察沉淀颜色的改变，写出反应式并根据溶度积的原理进行解释。

6.2 取数滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液，加入 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液，观察沉淀的颜色。将沉淀离心分离，洗涤沉淀 2—3 次。然后往沉淀中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液，观察沉淀颜色的变化，写出反应方程式并根据溶度积原理进行解释。

五、预习内容

1. 解离平衡、同离子效应、盐类水解等理论的理解。
2. 试管操作的规则。
3. 计算实验内容 2 中各溶液的 pH 值。

六、思考题

1. 加热对水解有何影响？
2. 将 $10\text{mL} 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 与 $10\text{mL} 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 混合，问所得的溶液是否具有缓冲作用？这个溶液的 pH 值在什么范围之内？
3. 沉淀的溶解和转化条件有哪些？

实验五十五 氧化还原反应和电化学

一、实验目的

1. 了解氧化还原反应和电极电势的关系。
2. 验证浓度变化对电极电势的影响。

二、实验原理

氧化还原反应就是氧化剂得到电子，还原剂失去电子的电子转移过程。氧化剂或还原剂的相对强弱，可用其氧化态—还原态组成的共轭电对的电极电势的相对高低来衡量。若以还原电势为准，即：
$$\text{氧化态} + z e^- \rightleftharpoons \text{还原态}$$

则一个氧化还原电对的标准电极电势 E^\ominus 越大，表明氧化还原电对的氧化态越易得到电子，即氧化态就是越强的氧化剂，而还原态的还原能力越弱；若一个氧化还原电对的标准电极电势 E^\ominus 越小，表明氧化还原电对的还原态越易给出电子，即该还原态就是越强的还原剂，而氧化态的氧化能力越弱。

通常情况下，可用标准电极电势判断反应进行的方向。

即：
$$E^\ominus(\text{氧化剂电对}) > E^\ominus(\text{还原剂电对})$$

实际上，许多反应是在非标准状态下进行的，这时浓度对电极电势的影响可用 Nernst

方程式表示：
$$E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{氧化态})}{a(\text{还原态})}$$

其中： E^\ominus 为该电对的标准电极电势； Z 为电极反应得失电子数； R 为摩尔气体常数； F 为法拉第常数 ($96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)； $a(\text{氧化态})$ 、 $a(\text{还原态})$ 分别表示电极反应中氧化态物质和还原态物质的活度。

浓度对电极电势的影响表现在以下几个方面：1. 对有沉淀生成的电极反应或有配合物生成的电极反应，沉淀或配合物的生成都会大大改变氧化态或还原态浓度；2. 对有 H^+ 或 OH^- 参加的电极反应，不但氧化态或还原态的浓度对电极电势有很大影响，而且 H^+ 或 OH^- 浓度对电极电势也有很大影响。

因为氧化还原反应是由两个或两个以上氧化还原电对共同作用的结果。所以，自发进行的氧化还原反应的方向都可由电对电极电势数值的相对大小加以判断：即从较强的氧化剂和较强的还原剂向着生成较弱的还原剂和较弱的氧化剂的方向进行。

此时， $E(\text{氧化剂电对}) > E(\text{还原剂电对})$

通过氧化还原反应产生电流的装置叫原电池。原电池的电动势：

加入 20mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液，并插入铜电极，组成一个半电池。在另一个 50mL 的烧杯中加入 20mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ZnSO_4 溶液，插入锌电极，组成另一个半电池。用盐桥连接两个半电池，用导线把铜极与 pH 计的“+”极相连，锌极与“-”极相连。pH 计上的 pH-mV 开关扳向“mV”处，测出此原电池的电动势。

4.2 Zn^{2+} 浓度变化对电极电势的影响

测定原电池 $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{CuSO}_4(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Cu}$ 的电动势，并与实验

4.1 实验比较，试说明 Zn^{2+} 浓度降低对 $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ 的影响。

4.3 Cu^{2+} 生成配合物后对电极电势的影响

在 $\text{Cu} | \text{CuSO}_4(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 半电池的 CuSO_4 溶液中，缓慢加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水（加氨水前必须取出盐桥），边加氨水边搅拌，直至沉淀溶解完全，生成深蓝色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液后（准确记录氨水用量）。插上盐桥，与 $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 组成原电池，测定电动势，并与实验 4.1 比较，试说明 Cu^{2+} 生成配合物对 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 的影响。

4.4 自行设计实验，试验 Cu^{2+} 生成沉淀后对 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 的影响。

五 预习内容

1. 设计实验 1.1 证明 I^- 的还原能力大于 Br^- 的还原能力；
2. 设计实验 1.2 证明 Br_2 的氧化能力大于 I_2 的氧化能力；
3. 为何测电动势最好不用伏特计，而用电位差计或 pH 计？

六 思考题

1. 对实验 3.1，如何从理论上进行解释？

注

盐桥的制法：称取 1g 琼脂，放在 100mL 饱和的 KCl 溶液中浸泡一会，加热煮成糊状，乘热倒入 U 形玻璃管中（里面不能留有气泡），冷却后即成。制好的盐桥不用时可浸在饱和 KCl 溶液中保存。KCl 在不同温度下的饱和溶解度（g/100g 水）

t / °C	10	20	30	40
溶解度	20.9	31.6	45.7	63.9

实验五十六 分光光度法测定 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{EDTA})]^-$ 的晶体场分裂能

一、实验目的

1. 加深对晶体场理论的了解
2. 学习用分光光度法测定配合物的分裂能

二、实验原理

过渡金属离子的 d 轨道在晶体场的影响下会发生能级分裂。金属离子的 d 轨道没有被电子充满时，处于低能量 d 轨道上的电子吸收了一定波长的可见光后，就跃迁到高能级的 d 轨道，这种 d-d 跃迁的能量差可以通过实验来测定。

对于八面体的 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子，因为配离子 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的中心离子 Ti^{3+} ($3d^1$) 仅有一个 3d 电子，因此在八面体场的影响下， Ti^{3+} 离子的 5 个简并 d 轨道分裂为能量较高的二重简并

的 e_g 轨道和能量较低的三重简并的 t_{2g} 轨道， e_g 轨道和 t_{2g} 轨道的能量差等于分裂能 Δ_o 。（下标 o 表示八面体）或以 $10Dq$ 表示。在基态时， Ti^{3+} 上的这个 $3d$ 电子处于能级较低的 t_{2g} 轨道，当它吸收一定波长可见光的能量时，这个电子跃迁到 e_g 轨道。因此 $3d$ 电子所吸收光子的能量应等于分裂能 Δ_o （ $10Dq$ ）。如图56-1所示。

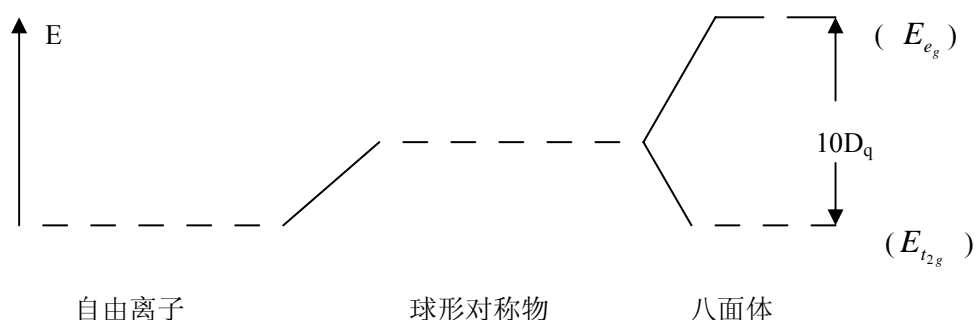


图 56-1 Ti^{3+} 离子中d轨道在八面体场中的能级分裂

根据 $E_{光} = E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \Delta_o$

$$E_{光} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

式中： h ：普朗克常量

c ：光速

$E_{光}$ ：可见光光能

ν ：频率

λ ：波长

因为 h 和 c 都是常数，当 1mol 电子跃迁时， $hc=1$

所以 $\Delta_o = \frac{1}{\lambda} \times 10^7 \quad (\text{cm}^{-1})$

式中 λ 是 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 离子吸收峰对应的波长，单位是nm。

对于八面体的 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ； $[Cr(EDTA)]^-$ 配离子，中心离子 Cr^{3+} 的d轨道上有3个电子，除了受八面体场的影响外，还因电子的相互作用使d轨道产生如图5-2所示的能级分裂，所以这些配离子吸收了光能量后，就有三个相应的电子跃迁峰，其中电子从 ${}^4A_{2g}$ 到 ${}^4T_{2g}$ 所需的能量为分裂能（ $10Dq$ ）。如图56-2所示。

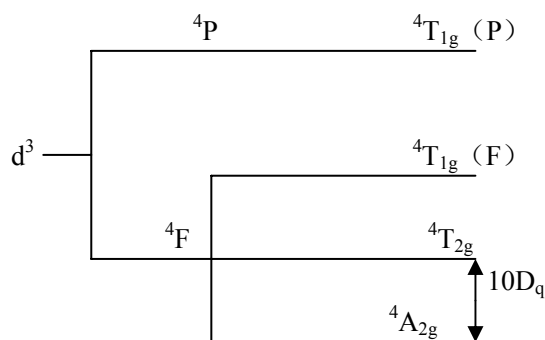


图 56-2 Cr^{3+} 中d轨道在八面体场中的能级分裂

本实验只要测定上述各种配离子在不同波长下的相应吸光度A值，作A-λ吸收曲线，则可用曲线中能量最低的吸收峰所对应的波长来计算Δ_o值。

对[Ti(H₂O)₆]³⁺离子，只有一个吸收峰，因此用此吸收峰所对应的波长来计算分裂能值；对[Cr(H₂O)₆]³⁺和[Cr-(EDTA)]⁻离子，应有三个吸收峰，但是某些配合物溶液在可见光区只出现两个或一个明显的吸收峰，这是由于荷移光谱的干扰，因此选用光谱中最大波长的吸收峰所对应的波长来分别计算上述配离子的晶体场分裂能值。

三、仪器与试剂

电子台秤，分光光度计，容量瓶（25mL），烧杯（50mL），吸量管（5mL）

固体试剂：CrK(SO₄)·12H₂O(AR)，EDTA二钠盐（AR）

盐：TiCl₃(15%)

四、实验内容

1. [Cr(H₂O)₆]³⁺溶液的配制：称取0.45克的CrK(SO₄)·12H₂O于100mL烧杯中，用少量蒸馏水溶解，转移至25mL容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。
2. [Cr-(EDTA)]⁻溶液的配制：称取0.5克EDTA二钠盐于100mL烧杯中，用50mL蒸馏水加热溶解，加入0.5克的CrCl₃·6H₂O，稍加热得紫色的[Cr-(EDTA)]⁻溶液。取4.0mL已配好的[Cr-(EDTA)]⁻溶液转入25mL容量瓶中，稀释至刻度。
3. [Ti(H₂O)₆]³⁺溶液的配制：用吸量管移取2.5mLTiCl₃水溶液于25mL容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

4. 测定吸光度

在分光光度计的波长范围（350—650nm）内，以蒸馏水为参比，直接测得吸收光谱。采用手动记录时，每隔10nm分别测定上述溶液的吸光度（在最大吸收峰附近，波长间隔可适当减少）。

五、预习内容

1. 使用分光光度计的注意事项

六、思考题

1. 配合物的分裂能受哪些因素的影响
2. 本实验测定吸收曲线时，溶液浓度的高低对测定分裂能的值有何影响？

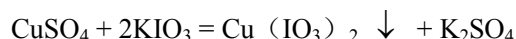
实验五十七 碘酸铜溶度积的测定

一、实验目的

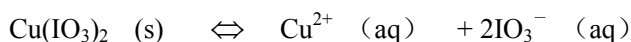
1. 练习饱和溶液的配制
2. 测定碘酸铜的溶度积，加深对溶度积概念的理解
3. 学习目视比色法测溶液浓度的方法
4. 学习分光光度法测溶液浓度的方法

二、实验原理

将硫酸铜溶液和碘酸钾溶液在一定温度下混合，反应后得碘酸铜沉淀，其反应方程式如下：



碘酸铜是难溶强电解质，在其饱和水溶液中存在下述动态平衡：



其平衡常数叫做溶度积常数，简称溶度积，以 K_{sp}^θ ($\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$) 表示：

$$K_{sp}^\theta (\text{Cu}(\text{IO}_3)_2) = \{c(\text{Cu}^{2+}) / c^\theta\} \{c(\text{IO}_3^-) / c^\theta\}^2 \quad (1)$$

其中： $c(\text{Cu}^{2+})$ 和 $c(\text{IO}_3^-)$ 分别为平衡时 Cu^{2+} 和 IO_3^- 的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，

c^θ 为标准浓度 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

在一定温度下， K_{sp}^θ 数值不因 Cu^{2+} 浓度或 IO_3^- 浓度的改变而改变。

在此饱和溶液中， $c(\text{Cu}^{2+})=2c(\text{IO}_3^-)$ ，因此，可以通过测定一定温度下碘酸铜饱和溶液中的 $c(\text{Cu}^{2+})$ 或 $c(\text{IO}_3^-)$ ，便可计算出此温度下其溶度积的值。

本实验利用 Cu^{2+} 能和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 生成深蓝色的配离子，在一定浓度范围内， Cu^{2+} 浓度和 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 浓度成正比。通过两种方法（目视比色法和分光光度法）测定碘酸铜饱和溶液中的 Cu^{2+} 离子的浓度。然后利用（1）式计算溶度积。

三、仪器与试剂

电子台秤，烧杯（100mL，50mL），电热电磁搅拌器，布氏漏斗，比色管（25mL），容量瓶（25mL），玻璃漏斗，定量滤纸，吸量管（1.0mL，5.0mL，10.0mL），722分光光度计
固体试剂： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （AR）， KIO_3 （AR）。

碱： $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （1:1）。

盐： CuSO_4 （ $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），

四、实验内容

1. 碘酸铜沉淀的制备

用烧杯分别称取 2.0 克 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，3.4 克 KIO_3 ，加适量的蒸馏水，使它们完全溶解。将两溶液混合，置电磁电热搅拌器上，在 40℃左右。搅拌约 30 分钟，此时有大量的沉淀析出。静置至室温，弃去上层清液，用倾斜法将所得碘酸铜洗净（洗涤 4—5 次，每次用蒸馏水 10mL左右），记录产品的外形，颜色及观察到的现象，最后进行减压过滤，将碘酸铜沉淀抽干备用。

2. 碘酸铜饱和液的制备

在上述制得的碘酸铜固体中加入蒸馏水 40mL，置电热电磁搅拌器上。在室温下，搅拌约 30 分钟，使其达到沉淀—溶解平衡。静置 20 分钟。用干的双层滤纸和干的漏斗将饱和溶液过滤，滤液收集于一个干燥的烧杯中。

3. 目视比色法测定饱和溶液中 Cu^{2+} 离子的浓度

3.1 标准 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子色阶的配制：在 4 个 25mL比色管中，用吸量管分别加入：0.2、0.4、0.6、0.8mL标准 CuSO_4 溶液（ $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），再分别加入 5.0mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （1:1），混合均匀后再加蒸馏水，稀释至刻度，盖好塞子，摇匀。

3.2 目视比色法测定饱和溶液中 Cu^{2+} 离子的浓度：取一个 25mL比色管，用吸量管取 10.0mL 碘酸铜饱和液，再加入 5.0mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （1:1），混合均匀后再加蒸馏水，稀释至刻度，盖好塞子，摇匀。

通过目视与实验 3.1 中标准色阶比较，估计碘酸铜饱和液中 Cu^{2+} 离子的浓度，然后计算碘酸铜的溶度积。

4. 分光光度法测定饱和溶液中 Cu^{2+} 离子的浓度

4.1 工作曲线的绘制：在 5 个 25mL容量瓶中，用吸量管分别加入：0.0、0.2、0.4、0.6、0.8mL 标准 CuSO_4 溶液（ $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），再分别加入 5.0mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （1:1），加蒸馏水稀释至刻

度，盖好塞子，摇匀。以试剂空白为参比（即不含 Cu^{2+} ），选用 1cm 比色皿，选择入射光波长为 600nm，用分光光度计分别测定溶液吸光度。以 Cu^{2+} 浓度为横坐标，吸光度值（A）为纵坐标，绘制工作曲线。

4.2 分光光度法测定饱和溶液中 Cu^{2+} 离子的浓度：取一个 25mL 容量瓶，用吸量管取 10.0 碘酸铜饱和液，再加入 5.0mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(1:1)$ ，加蒸馏水稀释至刻度，盖好塞子，摇匀。以试剂空白为参比，在 600nm 处用 1cm 比色皿比色。根据吸光度值，可从标准工作曲线上找到此时 Cu^{2+} 离子的浓度，然后换算成饱和溶液中 Cu^{2+} 离子的浓度。计算碘酸铜的溶度积。

五、预习内容

1. 容量瓶的使用规则
2. 目视比色法的原理及优缺点
3. 分光光度法的原理、优缺点及使用注意事项。
4. 本实验为何选用 600nm 处测定吸光度？

六、思考题

1. 假设碘酸铜固体透过滤纸或者未达到沉淀—溶解平衡，对实验结果有何影响？
2. 过滤饱和溶液时，为何漏斗、滤纸、承接溶液的烧杯都需是干燥的？若是湿的，对实验结果有何影响？

实验五十八 配位化合物的生成和性质

一、实验目的

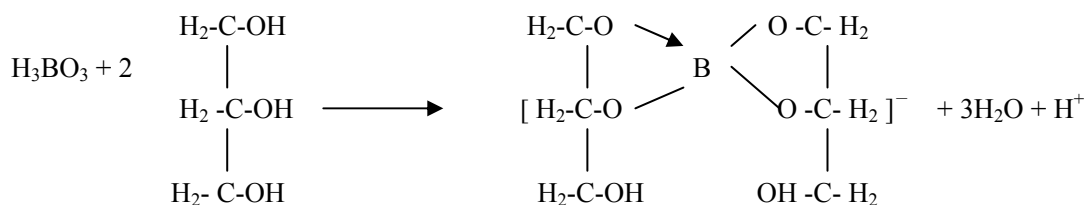
1. 了解配位化合物的生成与组成；配离子与简单离子及配位化合物与复盐的区别。
2. 比较不同配体对配离子稳定性的影响。
3. 了解配位解离平衡的移动

二、实验原理

由一个中心元素（离子或原子）与一定数目的配位体（阴离子或中性分子）以配位键结合成复杂的离子或分子，通常被称为配合单元。凡是由配合单元组成的化合物叫配位化合物，简称配合物。

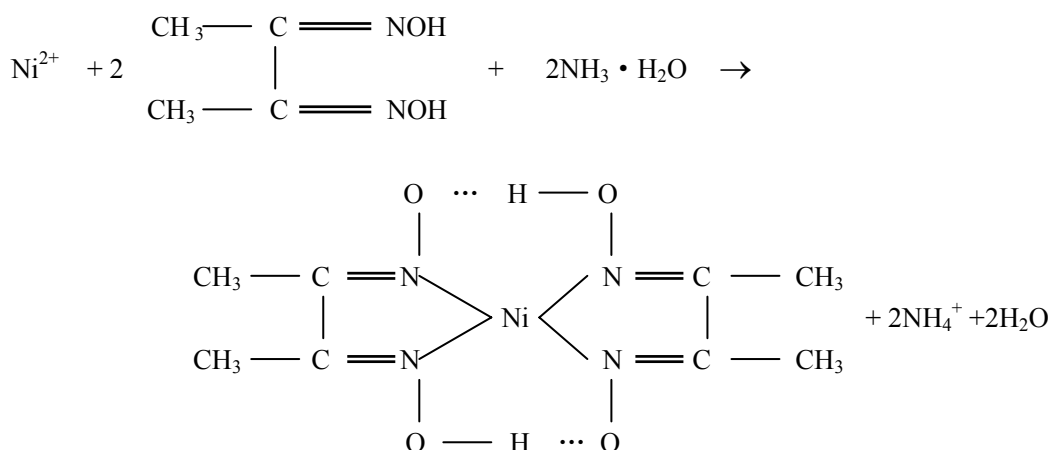
配合物也有电解质和非电解质之分。电解质如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ， $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等，其在水溶液中分别解离为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 SO_4^{2-} 离子和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 K^+ 离子，其中 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 带有正电荷，称为配阳离子， $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 带有负电荷，称为配阴离子，两者统称为配离子，它们组成配合物的内界，是配合物的特征部分，而 SO_4^{2-} 和 K^+ 分别是外界。非电解质如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ，其无论在晶体或溶液中都是以不带电荷的中性分子存在。

金属离子一旦形成配离子后，由于配位体的配位作用，使原来离子或化合物的存在形式、颜色、溶解度、氧化还原反应性能或酸碱性发生了较大变化。例如 AgCl 难溶于水，但与氨水作用后生成的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 则易溶于水； Co^{2+} 的水合离子为粉红色，而与 KSCN 形成的配离子 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 为蓝色（其在有机溶剂中稳定）； Fe^{3+} 能氧化 I^- ，而 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 却不能氧化 I^- ； H_3BO_3 的酸性可因加入甘露醇或甘油而大为增强。



与复盐在溶液中能全部解离成简单离子不同，配离子在溶液中只有部分解离成简单离子。由于配离子有一定程度的解离，若在某一个配位解离平衡体系中加入某种化学试剂（如酸、碱、沉淀剂或氧化还原剂等），则会导致该配位—解离平衡的移动。

具有环状结构的配合物，称为螯合物。许多金属螯合物具有特征颜色，且难溶于水，常用于分析中鉴定该金属离子。例如 Ni^{2+} 的鉴定： Ni^{2+} 和丁二酮肟在弱碱性条件下反应生成鲜红色的螯合物沉淀，



三、仪器与试剂

布氏漏斗、离心机、烧杯（50mL）、试管、离心管

固体试剂： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (C.P)，草酸铵(C.P)。

酸碱： H_2SO_4 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、浓)， HCl ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， NaOH ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、浓)。

盐： NaCl ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， KBr ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， KSCN ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， CuSO_4 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， BaCl_2 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， FeCl_3 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， FeSO_4 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， AgNO_3 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， KI ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， NiSO_4 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， NH_4F (10%)， Na_2S ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

其它： H_3BO_3 ，乙醇（95%）， CCl_4 ，甘油，pH试纸，丁二酮肟乙醇溶液。

四、实验内容

1. 配位化合物的生成

1.1 简单配位化合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 的生成：取1只50mL烧杯，加入0.5克 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，再加入5mL含有2滴浓 H_2SO_4 的水，微热溶解，冷却后，逐滴加入浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，生成浅蓝色 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 沉淀，继续加入浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，边加边搅拌，直至生成深蓝色溶液。然后慢慢加入3mL95%乙醇，析出深蓝色 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 固体。搅拌溶液，待沉淀完全后，抽滤，用少量无水乙醇洗涤，抽干，即得 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 固体。取适量固体，加入少量 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至固体溶解，得 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液，留作下面实验用。

1.2 螯合物的生成及性质

1.2.1 取几滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4$ 溶液，加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，调节pH约为10，再加入2滴丁二酮肟乙醇溶液，观察现象，写出反应式。

1.2.2 取一小段pH试纸，在试纸的一端加入一滴 H_3BO_3 ，在试纸的另一端加入一滴甘油，待甘油与硼酸相互渗透，观察试纸两端及交错点的pH值，并解释之。

2. 配位化合物组成

2.1 取两支试管，各加入 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液。然后在其中一支试管中加入 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ 溶液，在另一支试管中加入 2 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液。观察现象，写出反应方程式。

2.2 取两支试管，各加入 5 滴自制的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液。然后在其中一支试管中加入 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ 溶液，在另一支试管中加入 2 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液。观察现象，写出反应方程式。

根据实验 2.1 和 2.2 结果，分析简单配位化合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 的内界和外界。

3. 单离子和配离子的区别

3.1 现有浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 FeCl_3 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 KSCN 、 KI 溶液，浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液，以及 CCl_4 ，设计实验验证 Fe^{3+} 以及 Fe^{3+} 与 CN^- 形成的配离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 在存在形式、沉淀、氧化还原性能方面的区别。

4. 配位化合物与复盐、单盐的区别

4.1 取三支试管，第一支试管加入 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，第二支试管加入 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ，第三支试管加入 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液。然后在每支试管中各加入 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$ 溶液，观察溶液颜色的变化，比较现象，并说明之。

5. 配体的取代

5.1 取两支试管，各加入 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液，然后在其中一支试管中滴加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl ，振荡后观察颜色的变化；接着往这只试管中加入几滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$ 溶液，观察颜色有何变化；再往这只试管中滴加 NH_4F (10%) 溶液，观察颜色有何变化；最后往这只试管中加入固体草酸铵，振荡后观察溶液颜色的变化。写出上述离子反应式，并说明反应进行的理由。

6. 配位解离平衡和沉淀溶解平衡

6.1 在离心管内加入 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液和 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液。离心分离，弃去清液，并用少量蒸馏水洗涤沉淀 2 次，弃去洗涤液，然后加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至沉淀刚好溶解。往以上溶液中加入 1 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液，是否有 AgCl 沉淀生成？再加入 1 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBr}$ 溶液，有无 AgBr 沉淀生成？观察沉淀的颜色，继续加入 KBr 溶液至不再产生 AgBr 沉淀为止。离心分离，弃去清液，并用少量蒸馏水洗涤沉淀 2 次，弃去洗涤液，然后加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液直至沉淀刚好溶解为止。往以上溶液中加入 1 滴 KBr 溶液，是否有 AgBr 沉淀产生？再加 1 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液，有没有 AgI 沉淀产生？观察沉淀的颜色。

根据以上实验，讨论沉淀溶解平衡与配位解离平衡的相互影响，并写出有关反应方程式。

7. 配位解离平衡和酸碱平衡

7.1 取自制的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液，然后逐滴加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 ，边加边振荡，观察是否有沉淀产生？继续加入 H_2SO_4 至溶液呈酸性，又有什么变化？解释现象，说明原因。

8. 配位解离平衡和氧化还原平衡

8.1 取两支试管，各加入几滴 CCl_4 和几滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液，往其中一支试管中加入 NH_4F (10%) 至溶液呈无色，然后往两支试管中分别加入几滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液，振荡试管观察 CCl_4 层颜色，解释现象。

五、预习内容

1. 按要求，设计实验 3.1。
2. 预先写出每步实验的方程式。

六、思考题

1. 试举例说明不同配体对配离子稳定性的影响。

实验五十九 卤素重要单质及化合物的性质

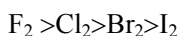
一、实验目的

1. 比较Cl₂、Br₂、I₂的氧化性强弱
2. 比较HCl、HBr、HI的还原性强弱
3. 了解氯、溴含氧酸及其盐的性质
4. 了解Cl⁻、Br⁻、I⁻的鉴定

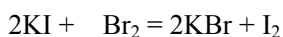
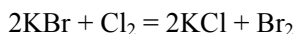
二、实验原理

周期系VIIA族元素称为卤素元素或卤素。卤素原子的价电子构型为ns²np⁵，因此在化合物中最常见的氧化数为-1，除氟外，氯、溴、碘还能呈现正氧化数。

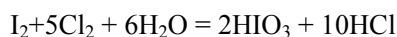
卤素单质的化学性质非常活泼，易得电子变为负离子，都可作为氧化剂，它们的氧化性顺序如下：



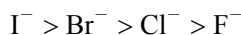
因此前面的卤素单质可以把后面的卤素单质从它们的卤化物中置换出来，例如：



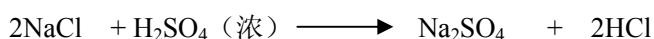
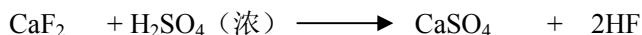
氯气的水溶液叫氯水，过量的氯水还能将置换出来的碘进一步氧化成无色的碘酸：



卤化氢（HX）的还原性则按下列顺序变化：



因此，实验室里的HF和HCl可由浓H₂SO₄与卤化物反应制备，而HBr和HI却不能用此方法制备，因为浓H₂SO₄会氧化它们，得不到纯的HBr和HI。反应方程式如下：



在氯水中存在下列平衡：



因此，在氯水中加碱，促进氯的分解，生成次氯酸盐。次氯酸盐和次氯酸都是强氧化剂。

卤酸盐在中性溶液中，没有明显的氧化性，但在酸性介质中能表现出明显的氧化性。

Cl⁻、Br⁻、I⁻混合物的鉴定：

Cl⁻的鉴定：利用Cl⁻、Br⁻、I⁻都能和Ag⁺生成难溶于水的AgCl（白）、AgBr（淡黄）和AgI（黄色）沉淀，且它们都不溶于稀硝酸中。但AgCl在稀氨水或(NH₄)₂CO₃溶液中，因生成银氨配离子而溶解，AgBr和AgI则不溶。利用这一性质可将AgCl和AgBr、AgI分开，在分离AgBr、AgI后的溶液中，再加入HNO₃时，AgCl又重新沉淀出来。说明此混合液中含有Cl⁻离子。

Br⁻和I⁻的鉴定：用锌在稀酸介质中还原AgBr和AgI中的Ag⁺为Ag，会使Br⁻和I⁻转入溶液中，利用Cl₂氧化它们生成Br₂和I₂，且Br₂和I₂易溶于CCl₄中，分别呈现黄色和紫色，而过量的Cl₂能使I₂（紫色）消失，生成无色的IO₃⁻离子来加以区分鉴定。

三、仪器与试剂

离心机，试管，酒精灯，离心管

固体试剂: KCl (C.P), KBr (C.P), KI (C.P) , KClO₃ (C.P), 硫粉 (C.P), 锌粉 (C.P)。
酸碱: H₂SO₄ (2 mol · L⁻¹、浓), HCl (2mol · L⁻¹、浓), HNO₃ (6mol · L⁻¹),
NaOH (2mol · L⁻¹), , 氨水 (6mol · L⁻¹)。
盐: KI (0.1mol · L⁻¹、0.5 mol · L⁻¹), KBr (0.1mol · L⁻¹、0.5 mol · L⁻¹),
NaCl (0.1mol · L⁻¹), KBrO₃ (饱和), KIO₃ (0.1mol · L⁻¹), KClO₃ (饱和),
AgNO₃ (0.1mol · L⁻¹), (NH₄)₂CO₃ (12%), Na₂SO₃ (0.1mol · L⁻¹),
其它: 氯水, 溴水, 碘水, 淀粉溶液, 品红溶液, CCl₄, pH试纸, Pb(Ac)₂试纸,
KI-淀粉试纸。

四、实验内容

1. 卤素单质的性质

1.1 取 1 支试管, 加入 3 滴 0.1 mol · L⁻¹KBr溶液和 5 滴CCl₄后, 滴加氯水, 边滴加边振荡, 观察CCl₄层的颜色变化。

1.2 取 1 支试管, 加入 3 滴 0.1mol · L⁻¹KI溶液和 5 滴CCl₄后, 滴加氯水, 边滴加边振荡, 观察CCl₄层的颜色变化。

1.3 取 1 支试管, 加入 3 滴 0.1mol · L⁻¹KI溶液和 5 滴CCl₄后, 滴加溴水, 边滴加边振荡, 观察CCl₄层的颜色变化。

根据以上实验结果, 比较Cl₂、 Br₂、 I₂氧化性强弱, 并写出反应方程式。

1.4 取一支试管加入 5 滴 0.1mol · L⁻¹KBr溶液, 1 滴 0.1mol · L⁻¹KI溶液和数滴CCl₄, 混匀后, 逐滴加入氯水, 同时振荡试管, 仔细观察CCl₄层中先后出现的颜色, 写出反应方程式。

1.5 溴和碘的歧化反应: 取一支试管加入 1 滴溴水, 再滴入 1 滴 2mol · L⁻¹NaOH溶液, 振荡, 有何现象发生。再加入 2 滴 2mol · L⁻¹HCl溶液, 又有何现象, 写出反应式。用碘水代替溴水, 进行上述实验。写出反应方程式并解释之。

2. 卤化氢还原性比较 (应在通风橱中进行)

2.1 取三支试管, 分别加入KCl 晶体数粒, 再加入数滴浓硫酸, 微热, 观察试管中溶液颜色有无变化, 并用湿润的pH试纸, Pb(Ac)₂试纸, KI-淀粉试纸分别检验试管中产生的气体。

2.2 取三支试管, 分别加入KBr晶体数粒, 再加入数滴浓硫酸, 微热, 观察试管中溶液颜色有无变化, 并用湿润的pH试纸, Pb(Ac)₂试纸, KI-淀粉试纸分别检验试管中产生的气体。

2.3 取三支试管, 分别加入KI 晶体数粒, 再加入数滴浓硫酸, 微热, 观察试管中溶液颜色有无变化, 并用湿润的pH试纸, Pb(Ac)₂试纸, KI-淀粉试纸分别检验试管中产生的气体。

根据以上实验结果, 比较 HCl、HBr、HI 的还原性强弱。写出所有的反应方程式。

3. 次氯酸盐的氧化性

3.1 取 2mL氯水倒入试管中, 逐滴加入 2mol · L⁻¹NaOH溶液至呈碱性为止 (用pH试纸检查)。将所得溶液分于三支试管中, 在第一支试管中加入数滴 2mol · L⁻¹HCl, 用湿润的KI-淀粉试纸检验放出的气体, 写出方程式; 在第二支试管中加入 0.1mol · L⁻¹KI溶液, 再加淀粉溶液数滴, 观察现象, 写出反应的离子方程式; 在第三支试管中加入数滴品红溶液, 观察品红颜色是否褪去。

根据实验结果, 说明 NaClO 具有什么性质。

4. 氯酸盐、溴酸盐、碘酸盐的氧化性

4.1 取 10 滴饱和KClO₃溶液中, 加入 3 滴浓HCl, 试证明有Cl₂产生。写出反应方程式。

4.2 取绿豆大小的干燥的KClO₃晶体与硫粉在纸上混合均匀 (KClO₃晶体与硫粉的质量比约 2:3), 用纸包好, 用铁锤在铁块上锤打, 注意锤打时即爆炸。

4.3 取两支试管, 各加入 3 滴KI溶液和少量饱和KClO₃溶液和几滴CCl₄溶液, 其中一支试管加几滴蒸馏水, 并不断振荡试管, 观察有何现象发生; 另一支试管逐滴加入 2mol · L⁻¹

H₂SO₄，并不断振荡试管，观察溶液先呈黄色 (I₃⁻)，后变为紫黑色 (I₂)，最后变成无色 (IO₃⁻)。写出每步的离子方程式。根据现象比较HIO₃和HClO₃的氧化性强弱。

4.4 取两支试管，各加入 5 滴饱和KBrO₃溶液和几滴CCl₄溶液，其中一支试管加几滴蒸馏水，另一支试管加入 3 滴 2mol · L⁻¹H₂SO₄，再分别加入 3 滴 0.5 mol · L⁻¹KBr溶液，振荡试管，观察反应产物的颜色和状态。如果反应不明显，可稍微加热。用湿润的淀粉—KI试纸在管口检验气体产物，写出反应方程式并解释之。

4.5 用 0.5 mol · L⁻¹KI溶液代替KBr溶液进行与 4.4 相同的反应，观察反应产物的颜色和状态，应该用什么方法检验产物？写出反应方程式并解释。

4.6 在 5 滴 0.1mol · L⁻¹Na₂SO₃溶液中，加入 2 滴 2mol · L⁻¹H₂SO₄和 1 滴淀粉溶液，然后逐滴加入 0.1mol · L⁻¹KIO₃溶液，边加边振荡，观察现象，写出反应方程式。

5. 卤素离子的鉴定

5.1 Cl⁻的鉴定：取 2 滴 0.1 mol · L⁻¹NaCl溶液，加入 1 滴 6 mol · L⁻¹HNO₃，再加入 2 滴 0.1 mol · L⁻¹AgNO₃，观察沉淀的颜色。然后离心沉降后，弃去清液，并在沉淀中加入数滴 6 mol · L⁻¹NH₃ · H₂O，振荡后，观察沉淀溶解，然后再加入 6mol · L⁻¹HNO₃，又有白色沉淀析出，就证明Cl⁻的存在。

5.2 Br⁻的鉴定：取 2 滴 0.1 mol · L⁻¹KBr溶液，加入 1 滴 2 mol · L⁻¹H₂SO₄和 5 滴CCl₄，然后加入氯水，边加边摇，若有机层出现棕色或黄色，表示有Br⁻存在。

5.3 I⁻的鉴定：取 2 滴 0.1 mol · L⁻¹KI溶液，加入 1 滴 2 mol · L⁻¹H₂SO₄和 5 滴CCl₄，然后加入氯水，边加边摇，若有机层出现紫色，再加氯水，紫色褪去，变成无色，表示有I⁻存在。

6. Cl⁻、Br⁻、I⁻混合物的鉴定

在试管中加入 0.1 mol · L⁻¹NaCl、0.1mol · L⁻¹KBr、0.1mol · L⁻¹KI各几滴，混合后加入 2 滴 6 mol · L⁻¹HNO₃，再加入 0.1 mol · L⁻¹AgNO₃溶液至沉淀完全，离心沉降，弃去清液，沉淀用蒸馏水洗涤 2 次。

6.1 Cl⁻的鉴定：将上面得到的沉淀加入 10—15 滴 12% (NH₄)₂CO₃溶液，充分搅动，并温热 1 分钟，离心沉降。将清液倒入另一支试管中，沉淀留做下步使用。在清液中加入 6mol · L⁻¹HNO₃酸化，若有白色沉淀产生，表示Cl⁻存在。

6.2 Br⁻、I⁻的鉴定：将实验 6.1 中的沉淀用蒸馏水洗涤两次，弃去洗液，在沉淀中加 5 滴水 and 少量锌粉，再加入 4 滴 2mol · L⁻¹H₂SO₄，加热，搅动，离心沉降。吸取清液于另一试管中，加几滴CCl₄，然后滴加氯水，每加 1 滴都要摇动，并观察CCl₄层颜色变化，如CCl₄层变紫，表示I⁻存在，如变为橙黄或黄色表示Br⁻存在。若有I⁻存在，则继续加氯水，直至紫色消失，CCl₄层仍显橙黄或黄色，则表示Br⁻、I⁻都存在。

五、预习内容

1. 预先写出各步的反应方程式。
2. 滴管的使用及注意事项。

六、思考题

1. 如何在实验中验证卤化氢还原性的递变规律。
2. 次氯酸有哪些重要性质？
3. 在水溶液中，卤酸盐的氧化性与介质有何关系？

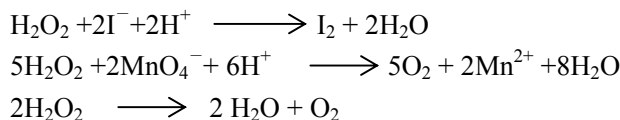
实验六十 氧族重要化合物的性质

一、实验目的

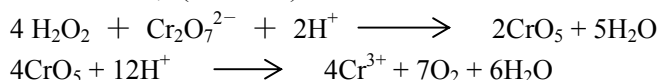
1. 掌握过氧化氢的氧化性和还原性
2. 了解金属硫化物的溶解性
3. 掌握硫化氢、亚硫酸及其盐、硫代硫酸盐的还原性及亚硫酸盐、过二硫酸盐的氧化性

二、实验原理

氧、硫是氧族中常见而且重要的元素。其原子的价电子层结构分别为 $2s^2 2p^4$, $3s^2 3p^4$ 。由氧、氢组成的化合物中,除最重要的水外,另一个是过氧化氢 (H_2O_2), 俗称双氧水。 H_2O_2 分子中含有过氧键 ($-O-O-$)。根据其电极电势数据显示,过氧化氢不仅具有较强的氧化性,还具有较弱的还原性。除此之外,过氧化氢还会发生歧化反应。

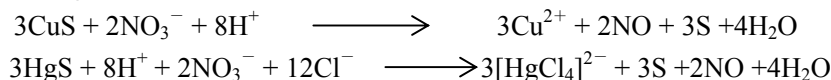


在酸性溶液中, H_2O_2 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 反应生成蓝色的双氧化铬 $CrO(O_2)_2$, CrO_5 在常温下很不稳定,易分解成 Cr^{3+} 和放出 O_2 , 但是 CrO_5 在乙醚中比较稳定,被萃取形成蓝色液层。这个反应可用于鉴定 H_2O_2 , 也可鉴定 $Cr_2O_7^{2-}$ (或 CrO_4^{2-})。反应式如下:

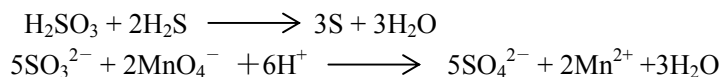


硫能形成氧化数为 -2 、 $+4$ 、 $+6$ 的化合物。

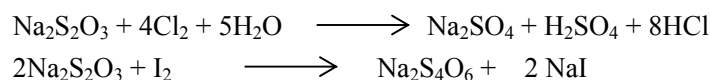
H_2S 稍溶于水,是常用的较强还原剂。 H_2S 水溶液在空气中易被氧所氧化而析出硫,使溶液变混浊。硫化氢能和多种金属离子作用,生成不同颜色和不同溶解性的硫化物。例如: H_2S 与 Zn^{2+} 生成白色的 ZnS , ZnS 能溶于稀 HCl 中; H_2S 与 Cd^{2+} 生成黄色的 CdS , CdS 不溶于稀 HCl 中,但能溶于浓 HCl 中; H_2S 与 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 分别生成黑色的 CuS 和 HgS , CuS 不溶于 HCl , 但能溶于 HNO_3 中,而 HgS 只有王水才能溶解它。主要的反应方程式如下:



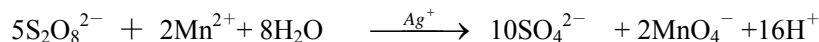
SO_2 易溶于水,生成不稳定的亚硫酸 H_2SO_3 , 其对应的盐如 $NaHSO_3$ 和 Na_2SO_3 比较稳定。它们既具有氧化性,又具有还原性,但以还原性为主。例如:



硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3$) 中硫的氧化数为 $+2$, 它是常用的还原剂。强氧化剂 (如 Cl_2) 将它氧化为硫酸盐; 较弱的氧化剂 (如 I_2) 将它氧化成连四硫酸盐, 此反应是容量分析中碘量法的基础。反应方程式如下:



过二硫酸钾中硫的氧化数为 $+7$, 其结构中含有过氧键, 在酸性介质中具有强氧化性。例如:



该反应可用来鉴定 Mn^{2+} 。

三、仪器及试剂

离心机, 离心管, 试管, 酒精灯, 试管夹, 点滴板。

固体试剂: $K_2S_2O_8$ (C.P), Na_2S (C.P), $NaHSO_3$ (C.P), $NaHSO_4$ (C.P), $Na_2S_2O_3$ (C.P), MnO_2 (C.P)。

酸碱: H_2SO_4 ($2mol \cdot L^{-1}$), HCl ($1mol \cdot L^{-1}$ 、 $6mol \cdot L^{-1}$ 、浓), HNO_3 ($6mol \cdot L^{-1}$ 、浓), 王水 (现配)

盐: KI ($0.1mol \cdot L^{-1}$), $KMnO_4$ ($0.01mol \cdot L^{-1}$), $K_2Cr_2O_7$ ($0.5mol \cdot L^{-1}$), $FeCl_3$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$), $ZnSO_4$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$), $CdSO_4$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$), $BaCl_2$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$), $CuSO_4$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$), $Hg(NO_3)_2$ ($0.1mol \cdot L^{-1}$),

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), AgNO_3 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), MnSO_4 ($0.002\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。
其它: H_2O_2 (3%), 乙醚, pH试纸, H_2S 水溶液, SO_2 饱和水溶液, Cl_2 水溶液, CCl_4 ,
 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 试纸。

四、实验内容

1. 过氧化氢的性质

1.1 H_2O_2 的氧化性: 在一支试管中加入 5 滴 3% H_2O_2 溶液, 再滴加 3 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液酸化, 然后滴加 10 滴 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液和几滴 CCl_4 溶液。振荡试管, 观察现象, 写出反应方程式。

1.2 H_2O_2 的还原性: 在一支试管中加入 10 滴 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液, 然后再滴加 3 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液酸化, 然后边振荡边滴加 3% H_2O_2 溶液。观察现象, 写出反应方程式。

1.3 H_2O_2 的分解: 在一支试管中加入 5 滴 3% H_2O_2 溶液, 微热试管, 有什么现象? 向试管内加入少量固体 MnO_2 (用量要少, 以防速度过快使反应液溅到管外), 用火柴余烬检验反应产生的气体, 写出反应方程式。

1.4 H_2O_2 的鉴定: 在试管中加入 10 滴 3% H_2O_2 溶液, 3 滴乙醚和 3 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , 再加入 2 滴 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液, 振荡试管, 观察溶液和乙醚层的颜色有何变化。

2. 硫化氢的性质

2.1 硫化氢水溶液的酸碱性: 用pH试纸检验 H_2S 水溶液的酸碱性。

2.2 硫化氢的还原性: 取两支试管, 一支加入 4 滴 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液, 另一支加入 4 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液, 然后各加 1 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液酸化, 再分别滴加硫化氢水溶液, 观察溶液颜色的变化和白色硫的析出。写出反应方程式。

3. 难溶硫化物的形成和溶解

3.1 取四支离心管, 第一支加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 , 第二支加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CdSO_4 , 第三支加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 , 第四支加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 然后分别在每支试管中加入几滴 H_2S 水溶液, 观察产生沉淀的颜色, 写出反应方程式。分别将沉淀离心分离, 弃去清液。洗涤沉淀 2—3 次。现有 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl , $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl , $6 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 和王水(自配), 试检验上述四种沉淀与酸反应的情况。写出实验的试剂用量、步骤、现象及反应式。

4. 二氧化硫的性质

4.1 SO_2 的氧化性: 在盛有几滴 H_2S 水溶液的试管中通入 SO_2 气体(或加入 SO_2 饱和水溶液)。观察现象, 写出反应方程式。

4.2 SO_2 的还原性: 在试管中加入 5 滴 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液和 1 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , 然后通入 SO_2 气体(或加入 SO_2 饱和水溶液)。观察现象, 写出反应方程式。

5. 硫代硫酸盐的性质和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的鉴定

5.1 硫代硫酸钠的还原性: 在盛有 10 滴 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的试管中滴加氯水, 并设法检验反应中生成的 SO_4^{2-} (注意: 不要放置太久才检查 SO_4^{2-} , 否则有少量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解析出S而使溶液浑浊, 妨碍检查 SO_4^{2-})。写出反应式。

5.2 硫代硫酸的生成和分解: 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中加入 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 观察现象, 写出反应式。

5.3 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的鉴定: 在点滴板上滴 2 滴 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 加 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液, 直至产生白色沉淀, 观察沉淀颜色的变化(白—黄—棕—黑)。利用 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解时颜色的变化可以鉴定 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的存在。

6. 过二硫酸钾的氧化性

取 3mL $1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , 3mL蒸馏水和 3 滴 $0.002 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MnSO_4 溶液混合均匀后分两份。

6.1 在第一份中加 1 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液和少许 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体, 水浴加热。观察现象。

6.2 在另一份溶液中只加少许 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体, 水浴加热。观察现象。

比较 6.1 和 6.2 反应情况有何不同。

7. 现有五瓶固体物质: 硫化钠、亚硫酸氢钠、硫酸氢钠、硫代硫酸钠和过二硫酸钾, 请用实验室已有的试剂, 设计出一套最简单的方案鉴别之。

五、预习内容

1. 写出每步实验的方程式
2. 设计实验 7 的可行方案。
3. 在有 H_2S 产生的实验操作中, 应注意哪些安全措施。

六、思考题

1. 你认为氧族中还有何重要性质应包括在本实验中。

实验六十一 氮族重要化合物的性质

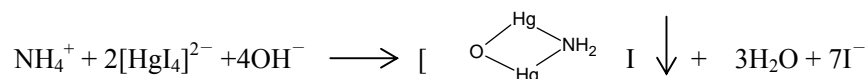
一、实验目的

1. 掌握亚硝酸及其盐, 硝酸及其盐的重要化学性质
2. 掌握 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 的鉴定
3. 掌握正磷酸盐的溶解性和酸碱性
4. 熟悉砷(III)、锑(III)、铋(III)的还原性和砷(V)、锑(V)、铋(V)的氧化性
5. 熟悉砷、锑、铋的硫化物和硫代酸盐的特性

二、实验原理

氮族元素包括 N、P、As、Sb、Bi 五种元素。N 和 P 是非金属元素, As、Sb 是准金属元素, Bi 是金属元素。

氨是氮的重要氢化物, 氨能与各种酸反应生成铵盐。铵盐遇强碱会有氨气放出。鉴定铵盐的方法是通过 NH_4^+ 和奈斯勒试剂生成红棕色沉淀:



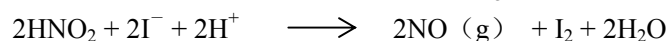
HNO_3 是氮的最重要的含氧酸, 它的重要化学性质是既具有强酸性, 又具有强氧化性, 而其氧化性是随着硝酸浓度的降低而减弱。浓硝酸与金属反应一般被还原成 NO_2 , 与非金属反应常被还原为 NO 。稀硝酸与金属反应一般被还原成 NO , 很稀的硝酸与活泼金属反应能被还原成 NH_4^+ , 稀硝酸与非金属一般不能反应。

NO_3^- 离子的鉴定可用生成棕色环的特征反应来进行:



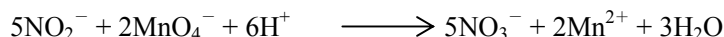
NO_2^- 在弱酸溶液中也能产生同样的反应。

HNO_2 是不稳定酸, 但其盐却是稳定的。 HNO_2 及其盐在化学性质上主要表现为氧化还原性。一方面, HNO_2 是强氧化剂 (氧化能力超过 HNO_3), 它在水溶液中能将 I^- 氧化为 I_2 。



此反应可用于定量测定亚硝酸盐。

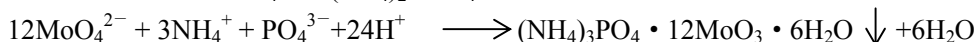
另一方面，HNO₂又是弱还原剂。当HNO₂及其盐遇更强氧化剂时，也可被氧化。例如：



该反应可用来区别HNO₃和HNO₂。

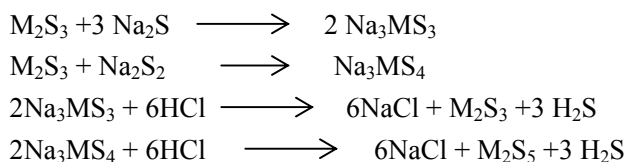
正磷酸盐（磷酸一氢盐、磷酸二氢盐和磷酸盐）比较重要的性质是：溶解性；水解性和稳定性。磷酸的钠、钾、铵盐以及所有的磷酸二氢盐都易溶于水，而磷酸一氢盐和磷酸盐，除钠、钾、铵盐外，都不溶于水。

PO₄³⁻离子的鉴定是利用PO₄³⁻和(NH₄)₂MoO₄生成黄色晶状沉淀。



砷、锑、铋的三价氧化物中，As₄O₆微溶于水，是以酸性为主的两性氧化物；Sb₄O₆不溶于水，是以碱性为主的两性氧化物；Bi₂O₃不溶于水，是碱性氧化物。从氧化还原能力来看，正三价化合物被氧化为正五价化合物依次困难。例如：三价砷、锑在pH为5—9条件下，可被I₂氧化，而三价Bi需在强碱性条件下，用强氧化剂（Cl₂）才能被氧化。与此相反，砷、锑、铋的正五价化合物的氧化能力是按照砷（V）< 锑（V）< 铋（V）顺序增大。例如BiO₃⁻在酸性条件下能将Mn²⁺氧化为MnO₄⁻，而SbO₄³⁻、AsO₄³⁻都无此能力。

砷、锑、铋的三价硫化物中，As₂S₃是酸性硫化物；Sb₂S₃是两性硫化物；Bi₂S₃是碱性硫化物。As₂S₃和Sb₂S₃可溶于金属硫化物（Na₂S）生成相应的硫代亚砷（锑）酸盐，As₂S₃和Sb₂S₃也具有还原性，它们能与多硫化物反应生成硫代砷（锑）酸盐。所有的硫代酸盐只能存在于中性和碱性介质中，遇酸分解为相应的硫化物和硫化氢。



（方程式中的M为As或Sb）

三、仪器与试剂

试管，离心机，离心管，点滴板，试管夹。

固体试剂：NH₄Cl（C.P），NH₄NO₃（C.P），(NH₄)₂SO₄（C.P），NH₄HCO₃（C.P），铜屑（C.P），FeSO₄·7H₂O（C.P），硫磺粉（C.P），锌片（C.P），KI（C.P），HgI₂（C.P），NaOH（C.P）。

酸碱：H₂SO₄（3mol·L⁻¹、1:1、浓），HCl（2mol·L⁻¹、6mol·L⁻¹、浓），HNO₃（2mol·L⁻¹、6mol·L⁻¹、浓），HAc（2mol·L⁻¹，6mol·L⁻¹），NaOH（2mol·L⁻¹、6mol·L⁻¹），NH₃·H₂O（2mol·L⁻¹）。

盐：NaNO₂（0.1mol·L⁻¹、1mol·L⁻¹），BaCl₂（0.1mol·L⁻¹），Na₂S（0.5mol·L⁻¹），CaCl₂（0.1mol·L⁻¹），AgNO₃（0.1mol·L⁻¹），KI（0.1mol·L⁻¹），KMnO₄（0.01mol·L⁻¹），BiCl₃（0.1mol·L⁻¹），Na₃PO₄（0.1mol·L⁻¹），Na₂HPO₄（0.1mol·L⁻¹），NaH₂PO₄（0.1mol·L⁻¹），钼酸铵准备液【1】，奈斯勒试剂【2】，Na₃AsO₃（0.1mol·L⁻¹），SbCl₃（0.1mol·L⁻¹），Na₃AsO₄（0.1mol·L⁻¹），NaHCO₃（1mol·L⁻¹）。

其它：氯水，碘水，饱和硫化氢，pH试纸，KI—淀粉试纸，红色石蕊试纸，冰，对氨基苯磺酸，α—萘胺

四、实验内容

1. 铵盐的性质

1.1 观察下列固体物质NH₄Cl、NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄、NH₄HCO₃的颜色、状态，试验它们在水中的溶解性，并用精密pH试纸测定各溶液的pH值。

1.2 氯化铵的热分解：在一支短粗且干燥的试管中，放入 1 克氯化铵。将试管垂直固定，加热。并用湿润的红色石蕊试纸横放在管口，检验逸出的气体，观察试纸颜色的变化，继续加热，红色石蕊试纸又有何变化？同时观察试管壁上部有何现象发生？试证明它仍然是氯化铵。解释原因，写出反应方程式。

1.3 NH_4^+ 的鉴定：取 1 滴铵盐溶液，滴入点滴板中，滴 2 滴奈斯勒试剂（碱性四碘合汞溶液），观察红棕色沉淀的生成。

通过上述实验，总结铵盐有哪些性质。

2. 亚硝酸和亚硝酸盐（有毒，勿入口）

2.1 亚硝酸的生成和分解：把盛有 5 滴 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaNO}_2$ 溶液的试管置于冰水中冷却，然后加入约 5 滴 $1:\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，混合均匀，观察亚硝酸的生成及颜色。然后将试管自冰水中取出并放置一段时间，观察亚硝酸在室温下迅速分解。

2.2 亚硝酸的氧化性：和还原性：在一支试管中加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaNO}_2$ 溶液，再加入 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液，有无变化？再滴加 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，有何现象？写出反应方程式。

2.3 亚硝酸的还原性：在一支试管中加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaNO}_2$ 溶液，再加入 2 滴 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 溶液，有无变化？再滴加 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，有何现象？写出反应方程式。

2.4 NO_2^- 的鉴定：取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaNO}_2$ 溶液于试管中，加入几滴 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ ，再加入 1 滴对氨基苯磺酸和 1 滴 α -萘胺，溶液呈粉红色。当 NO_2^- 浓度大时，粉红色很快褪去，生成黄色或褐色溶液。

通过上述实验，说明亚硝酸具有什么性质？为什么？

3. 硝酸和硝酸盐

3.1 浓硝酸、稀硝酸与非金属反应：在两支干燥试管中，各加入少量硫磺粉，然后在一支试管中滴加浓硝酸约 10 滴，在另一支试管中滴加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸约 10 滴，加热煮沸片刻（在通风橱中），静置冷却一会。分别将清液吸至另外的干净试管中，各约加 10 滴水【3】，再加 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{BaCl}_2$ 溶液 2—3 滴，振荡试管，观察记录现象，得出结论，写出反应式。

3.2 浓硝酸、稀硝酸与金属反应

3.2.1 取两支试管，各加入少量铜屑，然后在一支试管中滴加 2 滴浓 HNO_3 ，注意观察放出的气体和溶液的颜色，写出反应方程式。在另一支试管中滴加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ ，并在水浴中微热，通过观察比较，说明两者有何不同。写出反应式。

3.2.2 取一支试管，加入一小块锌片，然后再加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ ，几分钟后，取出少许反应后的硝酸溶液，检查有无 NH_4^+ 生成。写出反应式。

3.3 NO_3^- 的鉴定：取 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaNO}_2$ 溶液于试管中，加入 1—2 小粒 FeSO_4 晶体，振荡，溶解后，将试管斜持，沿试管内壁加 8—10 滴浓 H_2SO_4 （注意不要摇晃试管）【4】，观察浓 H_2SO_4 和溶液两个液层交界处有无棕色环出现。如有棕色环出现，证明有 NO_3^- 存在。写出反应方程式。

4. 正磷酸盐的性质和磷酸根的鉴定

4.1 用 pH 试纸分别检验 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 溶液的酸碱性。取三支试管，第一支试管加 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_3PO_4 溶液，第二支试管加 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 溶液，第三支试管加 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaH_2PO_4 溶液，然后在三支试管中各加入 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液，观察黄色磷酸银沉淀的生成。再分别用 pH 试纸检查上清液的酸碱性，前后对比，有何变化？用方程式解释。

4.2 取三支试管，第一支加 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_3PO_4 溶液，第二支加 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 溶液，第三支试管加 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaH_2PO_4 溶液，然后在每支试管中各加入几滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

CaCl₂溶液，观察有无沉淀产生？然后各加入 2mol · L⁻¹氨水后，各有何变化？然后再分别加入 2mol · L⁻¹HCl后，又有何变化？

通过实验，比较三种磷酸钙盐的溶解度大小，指出它们之间相互转化的条件。

4.3 磷酸根的鉴定：（鉴定中的被试液可以是Na₃PO₄、Na₂HPO₄、NaH₂PO₄、H₃PO₃等溶液）取 3 滴被试液。加入 1 滴 6mol · L⁻¹HNO₃溶液和 10 滴钼酸铵准备液。必要时用玻璃棒摩擦管壁。

5. 砷（III）、锑（III）、铋（III）的还原性及砷（V）、锑（V）、铋（V）的氧化性

（砷锑铋的化合物都有毒，实验完毕要洗手，废液要妥善处理）

5.1 取少量 0.1 mol · L⁻¹的Na₃AsO₃溶液，用 1mol · L⁻¹的NaHCO₃溶液调至pH8—9，加数滴碘水，观察现象；然后再加浓HCl，又有何变化？写出反应方程式。

5.2 取少量 0.1 mol · L⁻¹的SbCl₃溶液，用 2mol · L⁻¹的NaOH溶液调至pH为微酸性，改用 1mol · L⁻¹的NaHCO₃溶液调至pH8—9，加数滴碘水，观察现象；然后再加浓HCl，又有何变化？写出反应方程式。

5.3 取少量 0.1 mol · L⁻¹的BiCl₃溶液，用 2mol · L⁻¹的NaOH溶液调至pH为微酸性，改用 1mol · L⁻¹的NaHCO₃溶液调至pH8—9，加数滴碘水，观察碘水颜色褪否。

5.4 另取少量 0.1 mol · L⁻¹的BiCl₃溶液，用 6mol · L⁻¹的NaOH溶液制得沉淀。在沉淀中加入氯水，水浴加热，观察沉淀颜色。倾去清液，洗涤沉淀，用浓HCl作用于沉淀物，设法鉴别气体为何物。

6. 砷、锑、铋的硫化物和硫代酸盐

6.1 As₂S₃和Na₃AsS₃的生成和性质：往盛有 0.1 mol · L⁻¹Na₃AsO₃溶液的离心管中，加入同体积的 6mol · L⁻¹的HCl，然后注入饱和硫化氢水溶液（在通风橱中进行），观察反应产物的颜色和状态。离心分离，弃去清液，用蒸馏水洗涤沉淀 2—3 次，然后将沉淀分成三份，分别加入浓HCl；2mol · L⁻¹NaOH；0.5 mol · L⁻¹Na₂S溶液，观察沉淀是否溶解，并写出反应方程式。在加入 0.5 mol · L⁻¹Na₂S溶液的试管中，再加入浓HCl，又有何现象发生？

6.2 Sb₂S₃和Na₃SbS₃的生成和性质：将 0.1 mol · L⁻¹SbCl₃溶液代替Na₃AsO₃溶液，仿照实验 6.1 步骤进行相同实验。

6.3 Bi₂S₃的生成和性质：将 0.1 mol · L⁻¹BiCl₃溶液代替Na₃AsO₃溶液，仿照实验 6.1 步骤进行相同实验。

6.4 As₂S₅和Na₃AsS₄的生成和性质：往盛有 0.1 mol · L⁻¹Na₃AsO₄溶液的离心管中，加入同体积的浓HCl，然后注入饱和硫化氢水溶液，观察反应产物的颜色和状态。离心分离，弃去清液，用蒸馏水洗涤沉淀 2—3 次，然后将沉淀分成三份，分别加入浓HCl；2mol · L⁻¹NaOH；0.5 mol · L⁻¹Na₂S溶液，观察沉淀是否溶解，并写出反应方程式。在加入 0.5 mol · L⁻¹Na₂S溶液的试管中，再加入浓HCl，又有何现象发生？

五、预习内容

1. 查出本实验的所有反应方程式

六、思考题

1. 在化学反应中，为什么一般不用HNO₃和HCl作酸性介质？
2. 设计实验方案对SbCl₃和Bi(NO₃)₃混合溶液进行分离鉴定。

注：

【1】 钼酸铵准备液的制备：称取 0.1mol的钼酸铵晶体，溶于 500mL蒸馏水中，放置过夜（已饱和），倾出清液，在清液中加入 500mL浓HNO₃。这时可能有白色固体形成，加热后即可溶解。澄清后备用。

【2】 用HgI₂代替HgCl₂配制奈斯勒试剂：将 17.5 克KI晶体溶于 100mL水中，再慢慢加入 25 克HgI₂晶体。溶解后加水稀释至 500mL。另将 105 克NaOH溶于 200mL水中，再

加入到前面所配的溶液中。最后用水稀释至 1 升。

- 【3】 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的溶解度较小，所以在硝酸溶液中加少量 BaCl_2 便会有 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 晶体析出，冲稀可防止在溶液中生成 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 沉淀，不会导致 SO_4^{2-} 的过度检出。
- 【4】 注入浓硫酸时，要使液流成线连续加入，以便迅速沉底后分层。

实验六十二 碳族和硼族重要化合物的性质

一、实验目的

1. 掌握硼、铝、碳、硅及其化合物的重要性质。
2. 了解活性炭的吸附作用。
3. 掌握锡（II）、铅（II）氢氧化物的两性以及锡（II）的还原性和铅（IV）的氧化性。
4. 掌握锡（II、IV）、铅（II）硫化物的性质。

二、实验原理

B、Al 是硼族（IIIA）中两种最常见的元素，其原子的价电子层结构为 $2s^2 2p^1$ 、 $3s^2 3p^1$ ，它们的一般氧化态为 +3。

硼砂（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）在实验室中常用来配制缓冲溶液或作为基准物质使用。硼砂溶于热水，经酸化并冷却，可得溶解度较小的白色片状硼酸晶体。

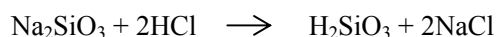
硼酸是一元弱酸，它在水中显酸性是因为： $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$
硼酸的酸性可因加入甘露醇或甘油而大为增强。

Al 具有两性，即溶于酸也能溶于碱。在铝盐溶液中加入氨水或适量的碱，可得白色凝胶状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为两性氢氧化物。 Al^{3+} 的鉴定：铝试剂在 $\text{HAc}-\text{NH}_4\text{Ac}$ 溶液中，与 Al^{3+} 反应，生成亮红色沉淀。

碳、硅、锡、铅是周期系 IVA 族元素。它们原子的价电子层构型为 $ns^2 np^2$ 。

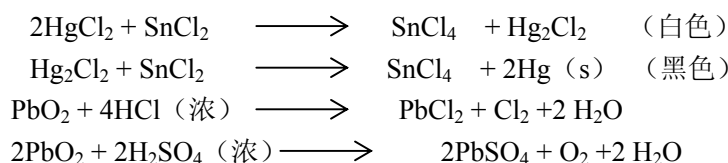
碳酸为弱酸。碳酸盐有正盐和酸式盐之分。

硅酸是比碳酸还弱的酸。硅酸钠水解作用明显，它在一定条件下分别与 CO_2 、 HCl 或 NH_4Cl 作用，都能形成硅酸凝胶。例如：



当金属盐的晶体置于 20% Na_2SiO_3 溶液中，在晶体表面上形成难溶的硅酸盐膜，溶液中的水靠渗透压进入晶体内部，而长出颜色各异的“石笋”，宛如一座“水中花园”。

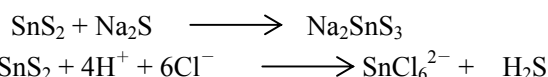
锡、铅都能形成 +2 价和 +4 价的化合物。+2 价锡是强还原剂，例如 SnCl_2 将 HgCl_2 还原为 Hg_2Cl_2 ，过量时可再将 Hg_2Cl_2 还原为单质 Hg ；而 +4 价铅是强氧化剂，能与浓 HCl 或浓 H_2SO_4 反应生成 Cl_2 或 O_2 。反应式如下：



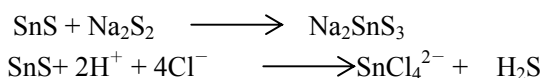
锡（II）、铅（II）的氢氧化物都呈两性。在含有 $\text{Sn}(\text{IV})$ 的溶液中加入适量的碱可生成白色胶状沉淀 α -锡酸， α -锡酸呈两性；由 Sn 与浓 HNO_3 反应或用 SnCl_4 在高温下水解制得的锡酸为 β -锡酸， β -锡酸既不溶于酸，也不溶于碱。

锡（II、IV）、铅（II）遇 H_2S 分别生成棕色的 SnS 沉淀、黄色的 SnS_2 沉淀和黑色的 PbS 沉淀。

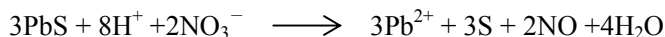
SnS_2 显酸性，所以能和 Na_2S 反应，生成硫代锡酸盐， SnS_2 不溶于稀 HCl ，但能和浓酸反应。



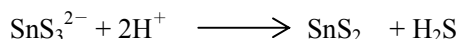
SnS显碱性，所以不能和Na₂S反应，但可以溶于Na₂S₂和中等强度的酸。



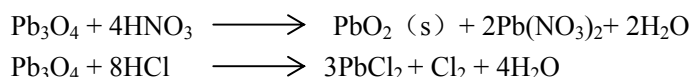
PbS显碱性，不溶于Na₂S或Na₂S₂中，但溶于浓盐酸或浓硝酸中。



所有的硫化酸盐遇酸会分解为相应的硫化物和H₂S。



铅的氧化物除黄色的PbO和褐色的PbO₂外，还有鲜红色的Pb₃O₄（铅丹），它表现出PbO和PbO₂的性质。例如：



所以通常把它看作“混合氧化物”2PbO·PbO₂。

三、仪器与试剂

离心机，离心管，试管，烧杯，酒精灯。

固体试剂：硼砂（C.P），活性C（C.P），CuCl₂·2H₂O（C.P），CoCl₂·6H₂O（C.P），NiCl₂·6H₂O（C.P），MnCl₂·4H₂O（C.P），ZnCl₂（C.P），FeCl₃·6H₂O（C.P），AlCl₃·6H₂O（C.P），锡粒（C.P），PbO₂（C.P），Pb₃O₄（C.P）。

酸碱：H₂SO₄（2mol·L⁻¹、浓），HAc（2mol·L⁻¹），NH₃·H₂O（6mol·L⁻¹），HNO₃（2mol·L⁻¹、浓），HCl（2mol·L⁻¹，6mol·L⁻¹、浓），NaOH（2mol·L⁻¹、6mol·L⁻¹）。

盐：Al₂(SO₄)₃（0.5mol·L⁻¹、饱和），Na₂S（2mol·L⁻¹），K₂(SO₄)（饱和），Pb(NO₃)₂（0.001mol·L⁻¹，0.5mol·L⁻¹），K₂Cr₂O₇（0.5mol·L⁻¹），Na₂CO₃（0.1mol·L⁻¹），NaHCO₃（0.1mol·L⁻¹），CuSO₄（0.1mol·L⁻¹），Na₂SiO₃（20%），水玻璃（市售），NH₄Cl（饱和），SnCl₄（0.5mol·L⁻¹），KI（0.1mol·L⁻¹），多硫化铵溶液【1】，MnSO₄（0.1mol·L⁻¹），HgCl₂（0.1mol·L⁻¹），SnCl₂（0.1mol·L⁻¹、0.5mol·L⁻¹），

其它：乙醇（95%），pH试纸，甘油，Pb(Ac)₂试纸，铝试剂（1%水溶液），饱和硫化氢水溶液。

四、实验内容

1. 硼

1.1 硼酸的制备：取 1g 硼砂晶体，用 5mL 水加热溶解，测试此溶液的 pH 值。稍冷后加入 2mL 浓 HCl。冷却后抽滤，并用少量冷水洗涤。观察产物的颜色、状态。

1.2 硼酸的鉴定：将实验 1.1 制得的硼酸晶体转入蒸发皿中，加 2mL95%乙醇。搅匀后点燃之，观察火焰颜色。然后加入 5 滴浓H₂SO₄，再观察火焰颜色。

1.3 硼酸溶液的酸碱性：取少量硼酸晶体，制得溶液，测其 pH 值。向溶液中加入几滴甘油，再测其 pH 值。解释现象。

2. 铝

2.1 氢氧化铝的制备和性质：取三支试管，各加入 2 滴 0.5mol·L⁻¹Al₂(SO₄)₃和数滴 6mol·L⁻¹NH₃·H₂O，观察沉淀的颜色和状态。在第一支试管中滴加 2mol·L⁻¹HCl；第二支试管中滴加 2mol·L⁻¹NaOH；第三支试管中继续滴加 6mol·L⁻¹NH₃·H₂O。观察沉淀溶解情况。

2.2 铝盐的水解：在几滴 0.5mol·L⁻¹Al₂(SO₄)₃中加入几滴 2mol·L⁻¹Na₂S溶液。观察沉淀的

生成，设法检验产生的气体。

2.3 铝矾的生成：将等体积的饱和硫酸铝与饱和硫酸钾混合，在冷水中冷却，同时用玻璃棒摩擦试管壁，观察晶体的析出。

2.4 Al^{3+} 离子的鉴定：取 Al^{3+} 试液 2—3 滴，加数滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和铝试剂。在水浴上加热片刻，再加入 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至有氨臭。有红色沉淀产生表示有 Al^{3+} 存在。

3. 碳

3.1 活性炭的吸附作用：取两支试管，各加入 10 滴 $0.001\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ，在其中一支试管中加入一滴 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ；在另一支试管中加入 1 小勺活性炭，摇匀，滤去活性炭，再在滤液中加入 1 滴 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，通过比较，说明活性炭的作用。

3.2 碳酸盐的性质：测试浓度都为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的 pH 值。

4. 硅

4.1 硅酸盐的水解：在 1mL 20% 水玻璃溶液中加入 1mL 饱和 NH_4Cl 溶液，用湿润 pH 试纸放在试管口以检验气体的酸碱性。必要时可加热。

4.2 硅酸盐花园：在一个大烧杯中，加入一定量的市售水玻璃溶液（约含硅酸钠 25%）。然后加入 2—3 倍的水，搅匀。依次加入几颗下列一些盐的晶粒： $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， ZnCl_2 ， $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，隔一小时后，观察现象。

【2】

5. 锡和铅

5.1 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 的生成和酸碱性：用 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{SnCl}_2$ 溶液和 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ ，制得 2 份沉淀物。分别实验该沉淀对稀酸、稀碱的作用。

5.2 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的生成和酸碱性：用 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ ，制得 2 份沉淀物。分别实验该沉淀对稀酸(何种酸适宜?)、稀碱的作用。

根据实验 5.1 和 5.2 的结果，对这两种氢氧化物的酸碱性作出结论。

5.3 α —锡酸的生成和酸碱性：用 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{SnCl}_4$ 溶液和 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ ，制得 2 份沉淀物。分别实验该沉淀对 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和稀碱的作用。

5.4 β —锡酸的生成和酸碱性：取一粒金属锡粒放在盛有 2—3mL 浓 HNO_3 的试管中，在通风橱中用小火微热 2—3 分钟。分别试验沉淀物能否溶于 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 。

根据实验 5.3 和 5.4 的结果，比较 α —锡酸和 β —锡酸在性质上的差异。

5.5 PbCl_2 的生成和溶解性：在 2mL 蒸馏水中加数滴 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，然后再加几滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ ，即有白色的 PbCl_2 沉淀生成。将此溶液加热，观察沉淀是否溶解？再把溶液冷却，又有何变化？

5.6 SnS 的生成和性质：在 10 滴 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{SnCl}_2$ 中加入饱和硫化氢水溶液，观察沉淀 SnS 的颜色和状态。离心分离，弃去清液，用蒸馏水洗涤沉淀 2—3 次。然后将沉淀分成三份，分别试验其与 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 、 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ 、多硫化铵溶液的作用。

5.7 SnS_2 的生成和性质：用 10 滴 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{SnCl}_4$ 和饱和硫化氢水溶液，制成 SnS_2 沉淀。观察沉淀的颜色和状态。离心分离，弃去清液，用蒸馏水洗涤沉淀 2—3 次。然后将沉淀分成两份，分别试验其与浓 HCl 、 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ 溶液的作用。

5.8 PbS 的生成和性质：用 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和饱和硫化氢水溶液，制成 PbS 沉淀。观察沉淀的颜色和状态。离心分离，弃去清液，用蒸馏水洗涤沉淀 2—3 次。然后将沉淀分成四份，分别试验其与浓 HCl 、浓 HNO_3 、 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ 、多硫化铵溶液的作用。

根据实验 5.6、5.7、5.8 的结果，比较 SnS 、 SnS_2 、 PbS 在性质上的差异。

5.9 锡(II)的还原性：在 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HgCl}_2$ 溶液中，逐滴加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{SnCl}_2$ 溶液，观察有何变化，继续滴加 SnCl_2 溶液，又有何变化？

5.10 铅(IV)的氧化性：取两支试管，各加入少量 PbO_2 。在一支试中加入浓 HCl ，观察现象，

并鉴定气体产物。在另一支试管中加入 2mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 及 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4$ ，微热，静置，溶液澄清后观察溶液的颜色。

5.11 铅丹 (Pb_3O_4) 的组成：在少量固体 Pb_3O_4 中加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ ，微热，观察固体颜色变化。自然沉降后，吸取清液，并用稀硫酸检查清液中是否有 Pb^{2+} 离子存在。通过实验，得出铅丹的组成。

五、预习内容

1. 查出本实验所有的反应方程式

六、思考题

1. 实验室中配制氯化亚锡溶液，往往即加盐酸，又加锡粒，为什么？
2. 试验氢氧化铅的碱性时，应该用什么酸为宜？
3. 如何鉴别 SnCl_4 和 SnCl_2 ？如何分离 PbS 和 SnS ？

注

【1】多硫化铵溶液的配制：加纯的硫粉于新鲜的硫化铵溶液中，不断搅拌，直至饱和。过滤。或将市售的硫化铵溶液久置后（橙红色），即成多硫化铵溶液。

【2】：难溶硅酸盐的颜色：蓝色（铜盐）；紫色（钴盐）；绿色（镍盐）；肉色（锰盐）；白色（锌盐）；棕色（铁盐）；无色（铝盐）。注意硅酸钠对玻璃有腐蚀作用，实验后要将玻璃杯及时洗净，不能过夜。如果要将各种颜色的硅酸盐保存起来，可用滴管将烧杯内的水玻璃小心吸去，然后小心地加入蒸馏水，并将烧杯用表面皿盖好，这样就可长期保存。

实验六十三 d 区重要元素化合物性质与应用 (铬、锰、铁、钴、镍)

一、实验目的

1. 掌握 d 区重要元素氢氧化物的酸碱性及氧化还原性。
2. 掌握 d 区重要元素化合物的氧化还原性。
3. 掌握钴、镍的氨配合物的生成及性质。

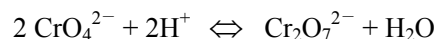
二、实验原理

铬、锰和铁、钴、镍分别为第四周期的 VIB、VII B 和 VIII 族元素。几个元素的重要化合物的性质如下：

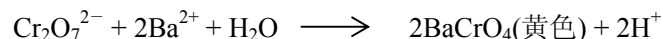
1. Cr 的重要化合物性质

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ 是典型的灰蓝色的两性氢氧化物，能与过量的 NaOH 反应生成绿色 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ ， $\text{Cr}(\text{III})$ 在酸性溶液中很稳定，但在碱性溶液中具有较强的还原性，易被 H_2O_2 氧化成 CrO_4^{2-} 。

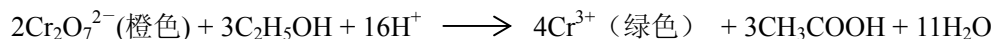
铬酸盐与重铬酸盐互相可以转化，溶液中存在下列平衡：



因重铬酸盐的溶解度较铬酸盐的溶解度大，因此，向重铬酸盐溶液中加入 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 等离子时，通常生成铬酸盐沉淀。例如：



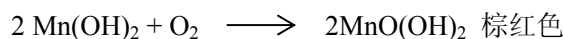
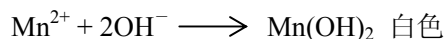
在酸性条件下 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 具有强氧化性，可氧化乙醇，反应式如下：



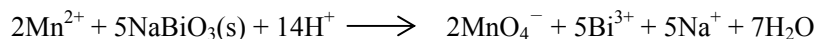
通过此实验，可判断是否酒后驾车或酒精中毒。

2. Mn 的重要化合物性质

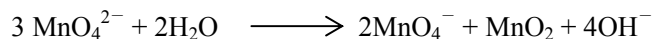
Mn(II)在碱性条件下具有还原性，易被空气中的氧气所氧化。反应式如下：



在酸性溶液中， Mn^{2+} 很稳定，只有强氧化剂如 NaBiO_3 、 PbO_2 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 等，才能将它氧化成 MnO_4^- 。



+6价的 MnO_4^{2-} 能稳定存在于强碱溶液中，而在酸性或弱碱性溶液中会发生歧化：



+7价的 MnO_4^- 是强氧化剂。介质的酸碱性不仅影响它的氧化能力，也影响它的还原产物。在酸性介质，其还原产物是 Mn^{2+} ，在弱碱性（或中性）介质中，其还原产物是 MnO_2 ，在强碱性介质中，其还原产物是 MnO_4^{2-} 。

3. Fe、Co、Ni重要化合物性质

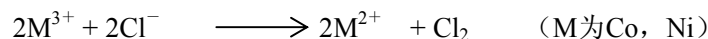
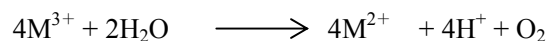
Fe(II)、Co(II)、Ni(II)的氢氧化物依次为白色、粉红和绿色。

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 具有很强的还原性，易被空气中的氧氧化，生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ （红棕色）。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 主要呈碱性，酸性很弱，但能溶于浓碱溶液形成 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$ 离子。

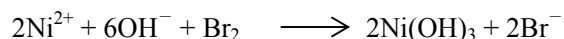
CoCl_2 溶液与 OH^- 反应，先生成蓝色 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀，稍放置生成粉红 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 也能被空气中的氧氧化，生成 $\text{CoO}(\text{OH})$ （褐色）。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 显两性，不仅能溶于酸，而且能溶于过量的浓碱形成 $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ 离子。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在空气中是稳定的，只有在碱性溶液中用强氧化剂（如 Br_2 、 NaClO 、 Cl_2 ）才能将其氧化成黑色 $\text{NiO}(\text{OH})$ 。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 显碱性。

Fe(III)、Co(III)、Ni(III)的氢氧化物都显碱性，颜色依次为红棕色、褐色、黑色。将Fe(III)、Co(III)、Ni(III)的氢氧化物溶于酸后，则分别得到三价的 Fe^{3+} 离子和二价的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 离子。这是因为在酸性溶液中， Co^{3+} 、 Ni^{3+} 是强氧化剂，它们能将 H_2O 氧化为 O_2 ，将 Cl^- 氧化为 Cl_2 。反应式如下：



Co(III)、Ni(III)氢氧化物的获得，通常是由Co(II)、Ni(II)盐在碱性条件下被强氧化剂（ Br_2 、 NaClO 、 Cl_2 ）氧化而得到。例如：



铁、钴、镍均能生成多种配合物。 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 与氨水反应只生成氢氧化物沉淀，而不生成氨合物。 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 与氨水反应先生成碱式盐沉淀，而后溶于过量氨水，形成Co(II)、Ni(II)的氨配合物。但是， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ （土黄色）不稳定，易被空气中氧氧化为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ （棕红色），而 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ （蓝紫色）能在空气中稳定存在。

三、仪器与试剂

点滴板，离心机，离心管，试管，酒精灯，试管夹。

固体药品： $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C.P)， NaBiO_3 (C.P)， MnO_2 (C.P)， NH_4Cl (AR)。

酸碱： HCl ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓)， HNO_3 ($6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， H_2SO_4 ($3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，

HAc ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， NaOH ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 40%)，

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓)

盐： CoCl_2 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， NiSO_4 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， MnSO_4 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，
 CrCl_3 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， FeCl_3 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，
 KMnO_4 ($0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， Na_2SO_3 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， CoCl_2 ($0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，
 NiSO_4 ($0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， NH_4Cl ($1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

其它： H_2O_2 (3%)， Br_2 ，乙醇，淀粉—KI试纸

四、实验内容

1. 低价氢氧化物的生成和性质

1.1 氢氧化铁(II): 在一支试管中放入 1mL 蒸馏水和 2 滴 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$, 煮沸以赶走溶于其中的氧, 冷却后往试管中加入少量固体 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。在另一支试管中加入 1mL $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$, 煮沸赶走氧气, 冷却后, 用一滴管吸取 NaOH 溶液, 插入亚铁溶液底部, 慢慢放出, 观察沉淀的颜色和状态。把沉淀分成三份, 一份放置在空气中, 观察沉淀颜色是否变化; 另两份分别滴入 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和 40% NaOH, 观察沉淀是否溶解。写出反应方程式。

1.2 氢氧化钴(II): 用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CoCl}_2$ 和 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 制取 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀, 观察沉淀的颜色和状态。把沉淀分成三份, 一份放置在空气中, 观察沉淀颜色是否变化; 另两份分别滴入 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和 40% NaOH, 观察沉淀是否溶解。写出反应方程式。

1.3 氢氧化镍(II): 用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NiSO}_4$ 和 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 制取 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀, 观察沉淀的颜色和状态。把沉淀分成三份, 一份放置在空气中, 观察沉淀颜色是否变化; 另两份分别滴入 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和 40% NaOH, 观察沉淀是否溶解。写出反应方程式。

1.4 氢氧化锰(II): 用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MnSO}_4$ 和 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 制取 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 观察沉淀的颜色和状态。把沉淀分成三份, 一份放置在空气中, 观察沉淀颜色是否变化; 另两份分别滴入 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和 40% NaOH, 观察沉淀是否溶解。写出反应方程式。

1.5 氢氧化铬(III): 用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CrCl}_3$ 和 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 制取 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 观察沉淀的颜色和状态。把沉淀分成三份, 一份放置在空气中, 观察沉淀颜色是否变化; 另两份分别滴入 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$, 观察沉淀是否溶解。写出反应方程式。

通过以上实验, 总结低价氢氧化物的性质。

2. 高价氢氧化物的生成和性质:

2.1 用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$ 和 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 制取 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 观察沉淀的颜色和状态。把沉淀分成三份, 一份加浓 HCl, 检查是否有 Cl_2 产生; 另两份分别滴入 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和 40% NaOH, 观察沉淀是否溶解。写出反应方程式。

2.2 用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CoCl}_2$ 、 NiSO_4 溶液, $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液和溴水分别制备 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 沉淀, 观察沉淀颜色, 然后向所制取的 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 沉淀中分别滴加浓 HCl, 检查是否有 Cl_2 产生。写出反应方程式。

3. 低价盐的还原性

3.1 碱性介质中 Cr(III) 的还原性: 取少量 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CrCl}_3$ 溶液, 滴加 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液, 观察沉淀颜色, 继续滴加 NaOH 至沉淀溶解, 再加入适量 3% H_2O_2 溶液, 加热, 观察溶液颜色的变化。写出反应方程式。

3.2 酸性介质中 Mn(II) 的还原性: 取少量 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MnSO}_4$ 溶液, 加少量 NaBiO_3 固体, 然后滴加 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$, 观察溶液颜色的变化。写出反应方程式。

4. 高价盐的氧化性

4.1 Cr(VI) 的氧化性: 取数滴 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液, 用 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸化, 再滴加少量 95% 乙醇, 微热, 观察溶液颜色的变化, 写出反应方程式。

4.2 Mn(VII) 的氧化性

4.2.1 取三支试管, 各加入少量 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 溶液, 然后在第一支试管中加入几滴 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$, 第二支试管中加入几滴蒸馏水, 第三支试管中加入几滴 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液, 最后再往各试管中分别滴加几滴 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液, 振荡溶液, 观察紫红色溶液的变化。写出反应方程式。

4.2.2 另取三支试管, 各加入少量 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 溶液, 然后将滴加介质及还原剂的次序颠倒, 观察实验结果有何不同? 为什么?

5. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 CrO_4^{2-} 的转化

5.1 取 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液于试管中，加入 2 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ ，观察溶液颜色的变化，在此溶液中加入 2 滴 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ ，观察沉淀的生成，写出反应方程式。

5.2 取 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液于试管中，加入 2 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ ，观察溶液颜色的变化，在此溶液中加入 2 滴 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ ，观察沉淀的生成，写出反应方程式。

6. 锰酸盐的生成及不稳定性

6.1 取适量 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液，加入过量 $40\% \text{NaOH}$ ，再加入少量 MnO_2 固体，微热，搅拌，静置片刻，离心，绿色清液即 K_2MnO_4 溶液。

6.2 取少量绿色清液，滴加 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ，观察现象，写出反应式。

6.3 取少量绿色清液，加入少许 NH_4Cl 固体，振荡试管，使 NH_4Cl 溶解，微热，观察现象，写出反应式。

7. 钴和镍的氨配合物

7.1 取少量 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoCl}_2$ 溶液，滴加少量 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液，然后逐滴加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，振荡试管，观察沉淀的颜色，再继续加入过量的浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至沉淀溶解为止，观察反应产物的颜色。最后把溶液放置一段时间，观察溶液的颜色变化。说明钴氨配合物的性质，写出反应方程式。

7.2 取适量 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4$ 溶液，滴加少量 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液，然后逐滴加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，振荡试管，观察沉淀的颜色。再继续加入过量的浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至沉淀溶解为止，观察反应产物的颜色。然后把溶液分成四份。第一份溶液中加入几滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液，第二份溶液中加入几滴 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，有何现象？把第三份溶液用水稀释，是否有沉淀产生？把第四份溶液煮沸，有何变化？综合实验结果，说明镍氨配合物的稳定性。

五、预习内容

1. 查出本实验的所有反应方程式。

六、思考题

1. 比较 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的性质。设计实验，分离并鉴定含 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 的混合液。

实验六十四 ds 区重要元素化合物性质及应用 (铜、银、锌、镉、汞)

一、实验目的

1. 掌握 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的氧化物和氢氧化物的酸碱性及稳定性
2. 掌握 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的重要配合物的性质
3. 掌握 Cu^{2+} 、 Ag^+ 的氧化性

二、实验原理

在周期系中，Cu、Ag 属 I B 族元素，Zn、Cd、Hg 为 II B 族元素。它们化合物的重要性质如下：

1. 氢氧化物的酸碱性和脱水性

Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 都能与 NaOH 反应生成相应的氢氧化物沉淀。其中 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 不稳定，当加热至 90°C 时，生成 CuO ； Ag^+ 与 NaOH 反应生成的 $\text{Ag}(\text{OH})$ 更不稳定，在室温下迅速分解为 Ag_2O ；在室温时， Hg^{2+} 与 NaOH 反应只生成 HgO 。

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 为两性氢氧化物， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 呈较弱的两性（偏碱），其余氧化物或氢氧化物都显碱性。

2. 硫化物的性质

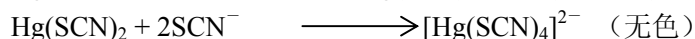
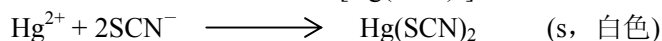
Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 与 S^{2-} 反应生成有色的硫化物沉淀。其中 ZnS 能溶于稀

HCl; CdS难溶于稀HCl, 但能溶于浓HCl; Ag₂S和CuS能溶于浓HNO₃, HgS只能溶于王水。

3. 配位性

Cu²⁺、Ag⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺等离子都有较强的接受配体的能力, 能与多种配体形成配离子, 这些配离子和其它元素形成的配合物在无机及分析上有其特殊的用途。例如:

Hg²⁺与过量的KSCN溶液反应生成[Hg(SCN)₄]²⁻配离子。[Hg(SCN)₄]²⁻与Co²⁺生成蓝色的Co[Hg(SCN)₄]; 与Zn²⁺反应生成白色的Zn [Hg(SCN)₄], 可用此反应来鉴定Co²⁺和Zn²⁺。



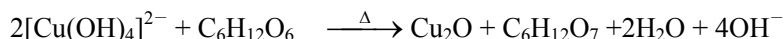
Hg²⁺与过量的I⁻反应生成无色的[HgI₄]²⁻, 它与NaOH的混合物称为奈斯勒试剂, 可用于鉴定NH₄⁺离子。(参看实验十二)

在弱酸性条件下, Cu²⁺与[Fe(CN)₆]⁴⁻生成红棕色的沉淀Cu₂ [Fe(CN)₆], 此反应可用来检验Cu²⁺离子。

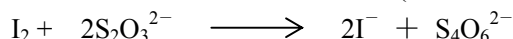
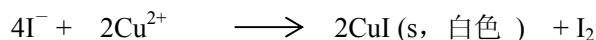
Cu²⁺、Ag⁺、Zn²⁺、Cd²⁺都能与过量的NH₃·H₂O生成配离子, Hg²⁺只在有大量NH₄⁺存在下, 才和NH₃·H₂O生成[Hg(NH₃)₄]²⁺配离子。

4. 氧化性

Cu²⁺的氧化性: 在加热的碱性溶液中, Cu²⁺能氧化醛或糖类, 并有暗红色的Cu₂O生成。



在较浓HCl中, Cu²⁺能将Cu氧化成一价铜([CuCl₂]⁻), 用水稀释生成白色的CuCl沉淀。Cu²⁺还能与I⁻反应生成CuI沉淀, 生成的I₂用Na₂S₂O₃除去。



Ag⁺的氧化性: 含有[Ag(NH₃)₂]⁺的溶液在加热时能将醛类和某些糖类氧化, 本身被还原为Ag。

Hg²⁺的氧化性: 酸性条件下Hg²⁺具有较强的氧化性。例如HgCl₂与SnCl₂反应生成Hg₂Cl₂白色沉淀, 进一步生成黑色Hg, 这一反应用于Hg²⁺或Sn²⁺的鉴定。

三、仪器与试剂

试管, 烧杯, 离心管, 离心机, 点滴板, 量杯, 点滴板。

固体试剂: 铜屑 (C.P), CuCl₂ (C.P), NaCl (C.P)

酸碱: HCl (1 mol·L⁻¹、2 mol·L⁻¹、6 mol·L⁻¹、浓), H₂SO₄ (1 mol·L⁻¹),
HNO₃ (2 mol·L⁻¹、6 mol·L⁻¹、浓), NaOH (2 mol·L⁻¹、6 mol·L⁻¹、40%),
NH₃·H₂O (2 mol·L⁻¹、6 mol·L⁻¹、浓)

盐: CuSO₄ (0.1 mol·L⁻¹), AgNO₃ (0.1 mol·L⁻¹), K₄[Fe(CN)₆] (0.1 mol·L⁻¹),
KI (0.1 mol·L⁻¹), Na₂S₂O₃ (0.1 mol·L⁻¹), ZnSO₄ (0.1 mol·L⁻¹),
CdSO₄ (0.1 mol·L⁻¹), Hg(NO₃)₂ (0.1 mol·L⁻¹), CoCl₂ (0.1 mol·L⁻¹),
KSCN (1 mol·L⁻¹)

其它: 葡萄糖 (10%), H₂S (饱和)

四、实验内容

1. 铜的化合物

1.1 氢氧化铜的生成和性质: 在三份 0.1 mol·L⁻¹CuSO₄溶液中分别加入 2 mol·L⁻¹NaOH溶液, 观察产物氢氧化铜的颜色和状态。离心分离, 弃去清液, 并用蒸馏水洗涤沉淀 2-3 次。然后将其中一份沉淀加热观察有何变化。其余两份, 一份加入 1 mol·L⁻¹H₂SO₄, 另一份加入 6 mol·L⁻¹NaOH, 观察有何变化。写出反应方程式并总结氢氧化铜的性质。

1.2 铜氨配合物的生成和性质: 在 0.1 mol·L⁻¹CuSO₄溶液中, 加入数滴 2 mol·L⁻¹NH₃·H₂O,

观察生成的沉淀的颜色、状态。继续滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 直到沉淀完全溶解为止，观察溶液的颜色。然后将所得溶液分成两份，一份逐滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ，另一份加热至沸。观察各有何变化，并加以解释，写出反应方程式。

1.3 硫化铜的生成和溶解性：在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液中，加入数滴饱和 H_2S 溶液，观察生成沉淀的颜色、状态。离心分离，弃去清液，并用蒸馏水洗涤沉淀 2—3 次。现有以下酸溶液： $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ ，参考硫化物的溶度积常数，确定 CuS 溶于何种酸中，并用实验验证之。写出反应方程式。

1.4 氧化亚铜的生成和性质：在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液中加入过量的 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液，使最初生成的沉淀完全溶解。再在溶液中加入数滴 10% 的葡萄糖溶液，混匀，水浴加热，观察现象。离心分离，弃去清液，并用蒸馏水洗涤沉淀 2—3 次。然后将沉淀分成三份，一份加浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，一份加浓 HCl ，一份加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ，观察现象，写出反应式并总结氧化亚铜的性质。

1.5 碘化亚铜的生成：在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液中，加入数滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液，观察有何变化？再滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液（不宜过多），以除去反应生成的 I_2 。离心分离，弃去清液，并用蒸馏水洗涤沉淀 2—3 次。观察 CuI 的颜色和状态。写出反应方程式。

1.6 氯化亚铜的生成：往 $1 \text{ mL } 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuCl}_2$ 溶液中加入 $1 \text{ mL } 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 0.1 g 铜屑，加热，直到溶液由深棕色变为无色为止。取出几滴溶液，加入少量蒸馏水，如有白色沉淀产生，则可把全部溶液倒入 30 mL 已煮沸过的蒸馏水中（室温），观察产物的颜色、状态。

1.7 Cu^{2+} 离子的鉴定：在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 中，加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ ，当溶液呈弱酸性后，再滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，观察红棕色沉淀的生成。写出反应方程式。

2. 银的化合物

2.1 氧化银的生成和性质：往盛有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液的离心管中，慢慢滴加新配制的 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液，观察沉淀的生成和变化。离心分离，弃去清液，用蒸馏水洗涤沉淀 2—3 次。将沉淀分成三份，一份加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ ，一份加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液，一份加 40% NaOH ，观察反应现象，写出反应方程式并总结氧化银的性质。

2.2 硫化银的生成和溶解性：在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液中，加入数滴饱和 H_2S 溶液，观察生成的沉淀的颜色、状态。离心分离，弃去清液，并用蒸馏水洗涤沉淀 2—3 次。现有以下酸溶液： $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ ，参考硫化物的溶度积常数，确定 Ag_2S 溶于何种酸中，并用实验验证之。写出反应方程式。

2.3 银镜的制作：取一支干净的试管，加入几滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液，然后逐滴滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至所有的氧化银沉淀刚好溶解为止，再加入数滴 10% 葡萄糖溶液，在水浴上加热，观察试管壁上有何变化。

3. 锌、镉、汞的化合物

3.1 氢氧化锌的生成和性质：在两份 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ZnSO}_4$ 溶液中，分别逐滴加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液直到有沉淀产生为止，观察产物氢氧化锌的颜色和状态。离心分离，弃去清液，并用蒸馏水洗涤沉淀 2—3 次。然后在一份沉淀中加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ，另一份沉淀中加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ ，观察各有何变化。写出反应方程式。

3.2 氢氧化镉的生成和性质：在两份 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CdSO}_4$ 溶液中，分别加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液，观察产物氢氧化镉的颜色和状态。离心分离，弃去清液，并用蒸馏水洗涤沉淀 2—3 次。然后在一份沉淀中加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ，在另一份沉淀中加入 40% NaOH ，观察有何变化。写出反应方程式。

3.3 氧化汞的生成和性质：在两份 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中，分别加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液，观察产物氧化汞的颜色和状态。离心分离，弃去清液，并用蒸馏水洗涤沉淀 2—3 次。然后在一份沉淀中加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ，另一份沉淀中加入 40% NaOH ，观察有何变化。

写出反应方程式。

通过实验 3.1、3.2 和 3.3，总结锌、镉、汞氢氧化物或氧化物的性质

3.4 硫化锌、硫化镉、硫化汞的生成和溶解性：用浓度分别为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ZnSO_4 、 CdSO_4 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和饱和的 H_2S 溶液，制备 ZnS 、 CdS 、 HgS 沉淀，观察生成沉淀的颜色、状态。离心分离，弃去清液，并用蒸馏水洗涤沉淀 2—3 次。现有 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 、自配王水，参考硫化物的溶度积常数，确定这些硫化物溶于何种酸中，并用实验验证之。写出反应方程式。

3.5 锌的配合物：在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ZnSO}_4$ 溶液中，逐滴加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，观察沉淀的生成。继续加入过量 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液，直到沉淀溶解为止。将此溶液分成两份，将其中一份加热至沸，观察现象；另一份逐滴加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ ，每加一滴都需振荡，观察 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀的出现，继续加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ ，沉淀又溶解。解释现象，写出反应式。

3.6 镉的配合物：用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CdSO}_4$ 溶液代替 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ZnSO}_4$ 溶液，重复实验 3.5 的步骤。

3.7 汞配合物的生成和性质

3.7.1 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中，滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ ，观察沉淀的颜色，继续滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ ，直到起初生成的沉淀又复溶解。然后再在溶液中加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液至碱性。此溶液就是奈斯勒试剂。用它如何检验 NH_4^+ 离子？写出反应方程式。

3.7.2 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中，逐滴加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$ 溶液，观察沉淀的颜色、状态。再继续加入过量的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$ 溶液，沉淀溶解，形成配离子。将此溶液分成两份，一份加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ZnSO}_4$ 溶液，另一份加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoCl}_2$ 溶液，并用玻璃棒摩擦试管内壁，观察 $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 和 $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 沉淀的颜色、状态。（此反应可定性鉴定 Zn^{2+} 和 Co^{2+} ）

五、预习内容

1. 查出本实验的所有反应方程式

六、思考题

1. Ag_2O 和 HgO 呈何性，如何验证？为使实验现象明显，需选何种试剂（ HCl 还是 HNO_3 ）？
2. 为何先将 AgNO_3 制成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 离子，然后再用葡萄糖还原制取银镜？能否直接用葡萄糖还原 AgNO_3 制得？

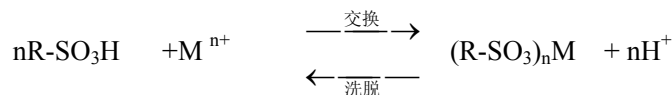
实验六十五 碘酸铜的制备

一、实验目的

1. 掌握无机制备的基本方法
2. 掌握离子交换法的原理及应用

二、实验原理

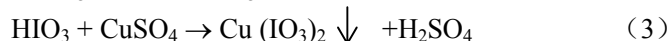
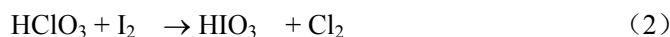
离子交换树脂是人工合成的具有网状结构的高分子化合物，这类化合物具有可供离子交换的活性基团。具有酸性交换基团如（ $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ ）等的离子交换树脂，其上面的 H^+ 能与阳离子发生交换，称为阳离子交换树脂。其中含磺酸基的离子交换树脂（ $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ ）称为强酸性阳离子交换树脂。强酸性阳离子交换树脂应用较广，能与简单的、复杂的无机和有机阳离子进行交换。其发生交换的通式如下：



因其交换过程是可逆的，所以已使用过的树脂用酸处理时，反应便逆向进行，这一过程称为洗脱或再生。再生树脂又可再次使用。

本实验采用氯酸钾与强酸性阳离子交换树脂进行离子交换的方法制取氯酸，然后通过氯酸氧化单质碘的方法制备碘酸，碘酸再和硫酸铜反应生成碘酸铜，进而计算碘酸铜的产率。

本实验通过发生以下三个实验，制得碘酸铜。



三、仪器与试剂

电热电磁搅拌器，离子交换柱，吸气瓶，电子台秤，量杯（10mL），过滤装置（常压、减压），烧杯（50mL）。

固体试剂： KClO_3 (C.P)， I_2 (AR)。

酸碱： HCl ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， NaOH ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

盐： CuSO_4 ($0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

其它： 强酸性阳离子交换树脂，pH 试纸，定量滤纸。

四、实验内容

1. 装柱

将离子交换柱洗净，用小烧杯取一些已浸泡好的离子交换树脂（一般预先用蒸馏水浸泡24—48h），漂去悬浮的微粒和杂质后，搅拌，连水转移到交换柱中，让树脂均匀沉降，若水太多，可打开交换柱旋扭，让水慢慢流出，直至液面略高于离子交换树脂时，关上交换柱旋扭。在以后的操作中，一定要使树脂始终浸在溶液中，勿使溶液流干，否则，气泡浸入树脂床中，将影响离子交换的进行。若出现气泡，可加入少量蒸馏水或溶液，使液面高出树脂，并用玻棒搅动树脂，以便赶走气泡。装好的树脂高度为离子交换柱的2/3即可。

2. 离子交换树脂的再生或转型

若是初次使用的强酸性阳离子交换树脂，因市售的为钠盐型（ $\text{R-SO}_3\text{Na}$ ）；若是已使用过的，则为（ R-SO_3 ）_nM型，它们都需要转成 $\text{R-SO}_3\text{H}$ 型。

用 $5\text{mL} 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液分次注入已装有离子交换树脂的交换柱中，慢慢开启交换柱下端的活塞，让再生液慢慢流出，其流速控制在每分钟80—85滴左右。当再生液液面下降到略高于树脂最高面（约5mm时），分次加入蒸馏水洗涤交换柱，洗出液保持原流速，直到洗出液是中性，表示再生完毕，交换柱即可使用。

3. 氯酸的制备

取0.4克 KClO_3 固体，加入约5mL蒸馏水中，微热，溶解。将制得的氯酸钾溶液分次注入已再生的离子交换柱中进行离子交换，开始流出液不要，待流出液显酸性开始收集，流速控制每分钟80—85滴。当交换液液面下降到略高于树脂最高面时，加入适量蒸馏水洗涤树脂（保持原流速），直至流出液的pH值恢复到7左右，保持收集到的溶液体积在10—20mL。

4. 碘酸的制备

称取0.2克单质碘，置洗气瓶中，再往其中加入上述制取的氯酸溶液。将洗气瓶连同溶液置电热电磁搅拌器60—70℃搅拌，使其反应。待反应开始缓缓通入空气，生成的氯气用 NaOH 吸收。碘完全溶解时，即反应结束。溶液稍冷后用定性滤纸过滤，溶液用小烧杯承接。

5. 碘酸铜的制备

在上述制得的碘酸溶液中，加入20mL $0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液，搅拌至有大量沉淀

析出。继续搅拌 15 分钟，冷却，过滤，洗涤 2—3 次，称重，计算产率。

五、预习内容

1. 有关离子交换树脂的一些基本常识。
2. 离子交换的原理。
3. 实验时的注意事项。

六、思考题

1. 离子交换过程中，为什么要控制流出速度？

实验六十六 磷酸一氢钠、磷酸二氢钠的制备及检验

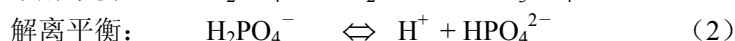
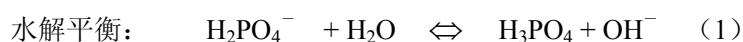
一、实验目的

1. 掌握制备磷酸一氢钠和磷酸二氢钠的方法，加深对磷酸盐的认识。
2. 复习和巩固多元酸的解离平衡与溶液 pH 值的关系

二、实验原理

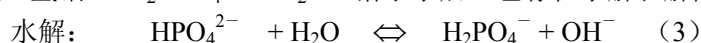
磷酸是三元酸，在溶液中有三步解离。当用碳酸钠或氢氧化钠中和磷酸时，中和磷酸的一个氢离子（pH 约 4.2—4.6），浓缩结晶后得到的是 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，它是无色菱形晶体。如果中和掉磷酸的两个氢离子（pH 约 9.2），浓缩结晶后得到的是 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，它是无色透明单斜晶系菱形结晶，在空气中迅速风化。

磷酸二氢钠（ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）溶于水后显酸性，是因为它在水溶液中同时存在以下两个平衡：



由于 H_2PO_4^- 的解离程度（ $K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$ ）比水解程度（ $K_h = 10^{-11}$ ）大，故磷酸二氢钠呈弱酸性（pH=4—5）。

磷酸一氢钠（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）溶于水后，也存在水解和解离的双重平衡：



但由于 HPO_4^{2-} 的水解程度比解离程度大，故磷酸一氢钠溶液显弱碱性（pH=9—10）。同理可推出，磷酸钠溶液显碱性。

因此，可以通过严格控制合成时溶液的 pH 值，就能用磷酸分别制得磷酸一氢钠和磷酸二氢钠。还需指出得是，制备一钠和二钠盐时，都可用碳酸钠代替氢氧化钠。但制备二钠盐时，容易发生 NaHCO_3 混入结晶。所以，本实验制备一钠盐时，用无水碳酸钠中和磷酸；制备二钠盐时，改用 NaOH 中和磷酸制得。

在正磷酸盐（包括 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 ）溶液中，加入 AgNO_3 皆生成 Ag_3PO_4 黄色沉淀。

三、仪器与试剂

电子台秤，分析天平，碱式滴定管（25mL），锥形瓶（50mL），烧杯（100mL），水浴锅，布氏漏斗，量筒（10mL，50mL），蒸发皿。

固体试剂：无水 Na_2CO_3 （C.P）， $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （A.R）。

酸碱： H_3PO_4 （C.P 含量大于 85%）， HCl （ $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， NaOH （ $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）。

盐： AgNO_3 （ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）。

其它：酚酞，无水乙醇，pH 试纸。

四、实验内容

1. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的制备

取 2mL 化学纯的磷酸于 100mL 烧杯中，加入 15mL 蒸馏水，搅匀，加热至约 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 。少量、分次加入无水 Na_2CO_3 （每次作用完后再加），调至溶液的 pH 值为 4.2—4.6（如果溶液的 pH 值已超过此值，可以用稀 H_3PO_4 溶液调低）。将溶液转到蒸发皿中，在水浴上加热浓缩至表面有较多的晶膜出现。用冰水冷却，加入几粒 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体作为晶种，可适当搅拌，待晶体析出后，抽滤。晶体用少量无水乙醇（3—5mL）洗涤 2—3 次，吸干后，称重。

2. 产品（ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）检验

2.1 取少量产品置于试管中，加入几滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 。仔细观察有无气泡产生。

2.2 如何检验 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液的酸碱性。

2.3 产品含量的测定：称取 0.2500 克样品，溶于 15mL 蒸馏水中，加 2 滴酚酞指示剂，用 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 滴定，直至溶液呈微红色为止。计算样品中 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的含量。

2.4 取少量产品置于试管中，加水溶解，加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液，观察沉淀的颜色。

3. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的制备

取 2mL 化学纯的磷酸于 100mL 烧杯中，加入 15mL 蒸馏水，搅匀。加入 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液，调节溶液的 pH 值为 9.2（注意：中和到 $\text{pH}=7-8$ 时，改用 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液调节）。将溶液转到蒸发皿中，在水浴上加热，浓缩至表面刚有微晶出现（不要过分浓缩）。用冰水或冷水冷却（可适当搅动，防止晶体结块）。待晶体析出后，抽滤。晶体用少量无水乙醇（3—5mL）洗涤 2—3 次，吸干后，称重。

4. 产品（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）检验

4.1 检验 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 水溶液的酸碱性。

4.2 取少量产品置于试管中，加水溶解，加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液，观察沉淀的颜色。

五、预习内容

1. 减压抽滤的步骤。

2. 蒸发和结晶。

六、思考题

1. 酸式盐的水溶液是否都具有酸性，为什么？

实验六十七 硫酸铝钾的制备及其晶体的培养

一、实验目的

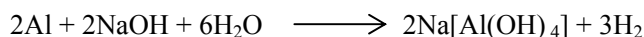
1. 了解从 Al 制备硫酸铝钾的原理及过程
2. 进一步认识 Al 及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的两性
3. 学习从溶液中培养晶体的原理和方法

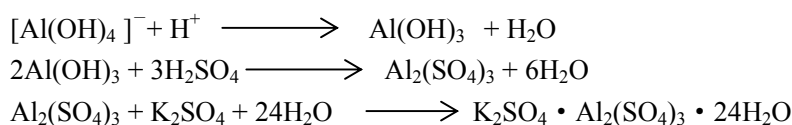
二、实验原理

硫酸铝同碱金属的硫酸盐（ K_2SO_4 ）作用生成硫酸铝钾复盐。

硫酸铝钾（ $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ）俗称明矾，它是一种无色晶体，易溶于水，并水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀。它具有较强的吸附性能，是工业上重要的铝盐，可作为净水剂、造纸充填剂等多种用途。

本实验利用金属铝溶于氢氧化钠溶液，生成可溶性的四羟基铝酸钠，金属铝中其它的杂质则不溶，过滤除去杂质。随后用 H_2SO_4 调节此溶液的 pH 值为 8—9，即有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀产生，分离后，在沉淀中加入 H_2SO_4 ，使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 转化为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ，然后制成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体，将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体和 K_2SO_4 晶体分别制成饱和液，混合后就有明矾生成。有关反应如下：





明矾单晶的培养：当有 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 晶体析出后，过滤得到晶体后，选出规整的作为晶种，放在滤液中，盖上表面皿，让溶液自然蒸发，结晶就会逐渐长大，成为大的单晶，单晶具有八面体晶形。为使晶种长成大的单晶，重要的是溶液温度不要变化太大，使溶液的水分缓慢蒸发。另外为长成大结晶，也可将生成的晶体系上尼龙绳，悬在溶液中。这样晶体在各方面生长速度不受影响，生成的晶体更规则。

三、仪器与试剂

烧杯，电子台秤，布氏漏斗，pH试纸，尼龙线，蒸发皿，玻璃漏斗。

固体试剂： Al 屑(C.P)， NaOH (C.P)， K_2SO_4 (C.P)。

酸碱： H_2SO_4 ($3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，1:1)。

其它：滤纸

四、实验内容

1. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的生成

称取2.3克 NaOH 固体，置于200mL烧杯中，加入30mL蒸馏水溶解。称取1克铝屑，分批放入溶液中（反应剧烈，防止溅出，应在通风橱内进行），至不再有气泡产生，说明反应完毕，然后再加入蒸馏水，使体积约为40mL，抽滤。将滤液转入200mL烧杯中，加热至沸，在不断搅拌下，滴加 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ，使溶液的pH为8—9，继续搅拌煮沸数分钟，然后抽滤，并用沸水洗涤沉淀，直至洗涤液的pH值降至7左右，抽干。

2. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的制备

将制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶液转入烧杯中，在不断搅拌下，加入1:1 H_2SO_4 ，并水浴加热。当溶液变清后，停止加入硫酸，得 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液。浓缩溶液为原体积的二分之一，取下，用水冷却至室温，待结晶完全后，抽滤，将晶体用滤纸吸干，称重。

3. 明矾的制备及大晶体的培养

将称重的硫酸铝晶体置于小烧杯中，配成室温下的饱和溶液。另称取 K_2SO_4 固体，也配成同体积饱和溶液，然后将等体积的两饱和溶液相混合，搅拌均匀。放置后，就会有明矾晶体析出。过滤，选出规整的作为晶种，放在滤液中，盖上表面皿，让溶液自然蒸发，结晶就会逐渐长大，成为大的单晶，单晶具有八面体晶形。

为使晶种生成大的单晶，重要的是溶液温度不要变化太大，使溶液的水分缓慢蒸发。为生成大结晶，也可将生成的晶体系上尼龙绳，悬在溶液中。这样晶体在各方面生长速度不受影响。

4. 性质实验：取少量明矾晶体，验证溶液中存在 Al^{3+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 离子，并写出方程式。

五、预习内容

1. 查阅资料，找出检验溶液中含有 Al^{3+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 离子的最简单，最可行的方法。
2. 查出 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 K_2SO_4 在不同温度下的溶解度。

六、思考题

1. 为什么用碱溶解Al?
2. 将硫酸钾和硫酸铝两种饱和溶液混合能够制得明矾晶体，用溶解度来说明其理由。

实验六十八 三草酸合铁(III)酸钾的合成

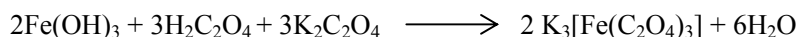
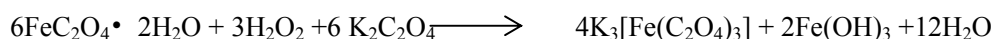
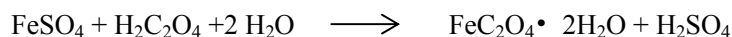
一、实验目的

1. 了解无机合成中氧化还原、配位反应等。
2. 进一步掌握溶解、加热、沉淀、过滤等基本操作。

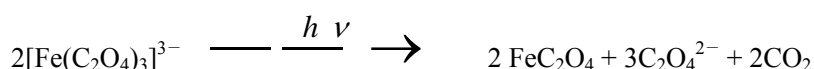
二、实验原理

三草酸合铁(III)酸钾 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是翠绿色晶体, 溶于水而难溶于酒精, 是制备负载型活性铁催化剂的主要原料。

本实验是以 $\text{Fe}(\text{II})$ 盐为原料, 通过沉淀、氧化还原、配位反应多步转化, 最后制得 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。主要反应为:



$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 对光敏感, 见光易分解, 容易进行下列光化学反应:



三、仪器与试剂

电子台秤, 烧杯, 布氏漏斗, 吸滤瓶, 表面皿, 蒸发皿。

固体试剂: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (C.P)。

酸碱: $\text{H}_2\text{SO}_4(3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 。

盐: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (饱和)。

其它: $\text{H}_2\text{O}_2(3\%)$, 乙醇(95%), pH试纸, 滤纸。

四、实验内容

1. $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的制备

称取2克 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体于烧杯中, 加入10mL蒸馏水和4滴 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$, 微热使其溶解, 然后加入10mL $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 加热至沸腾, 且不断进行搅拌, 静置, 待黄色 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体沉淀后, 倾泻弃去上层清液, 晶体用少量蒸馏水洗涤2—3次。

2. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的制备

在盛有黄色晶体 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的烧杯中, 加入5mL饱和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 加热至 40°C 左右, 取下, 稍冷后缓慢地滴加10mL 3% H_2O_2 , 并不断搅拌。此时沉淀转为深褐色, 将溶液加热至沸腾以除去过量的 H_2O_2 , 并分两次加入4mL $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 使沉淀溶解, 此时溶液呈翠绿色, pH约为4—5。加热浓缩, 冷却, 即有翠绿色 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体析出(若 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 溶液未达饱和, 冷却时不析出晶体, 可继续加热浓缩或加少量95%乙醇, 即可析出晶体)。抽滤。称量, 计算产率。

3. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的光敏性

取出少量 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 置于表面皿上, 在阳光下晒30分钟左右, 观察其颜色有何变化。为什么?

五、预习内容

1. 预习三草酸合铁(III)酸钾的制备原理。

六、思考题

1. 影响三草酸合铁(III)酸钾产率的主要因素有哪些?

实验六十九 碘盐的制备和检验

一、实验目的

1. 掌握重结晶的原理及方法

2. 了解KIO₃的一些性质

二、实验原理

碘有“智能元素”之称，它是人体甲状腺素的重要原料，对人的大脑发育起着决定性的作用。当人体缺碘时，会引起多种疾病，统称为碘缺乏病（IDD Iodine-deficiency diseases）。例如危害较重的“地方性甲状腺肿”、“地方性克汀病（聋、哑、呆、矮、傻、瘫）”等。IDD是可以预防的，预防IDD主要是落实以食盐加碘为主的综合补碘措施，这是一个最有效、经济、实用、安全的方法。

国际上制备碘盐的材料有KI和KIO₃两种碘剂。我国使用碘酸钾加工食用碘盐，因为KIO₃化学性质稳定，常温下不易挥发，不吸水，易保存，用来加工碘盐具有良好的防病效果。

KIO₃为无色结晶，其含碘量为59.3%，且无臭，无味。可溶于水，不溶于醇和氨水。其晶体常温下较稳定，加热至560℃开始分解。在酸性介质中，KIO₃是较强的氧化剂，因此，在酸性环境中，遇到还原剂，例如食品中常含有的Fe²⁺、C₂O₄²⁻和有机物等，很容易发生反应而析出单质碘。

纯KIO₃晶体是有毒的，但在治疗剂量范围（≤60mg/kg）对人体无毒害。

本实验通过重结晶方法将粗食盐提纯成精盐，然后加入加碘盐的碘剂——碘酸钾，最后将制得的碘盐进行检验。

碘酸钾加碘盐的检测试剂是由酸性介质中加还原剂KCNS或NH₄CNS组成，其反应如下：



用1%淀粉溶液显色，可半定量检测碘酸钾含量。

三、仪器与试剂

电子台秤，量筒（50mL），酒精灯，布氏漏斗，蒸发皿，坩锅，试管，点滴板，白瓷板，吸量管（2mL，5mL），容量瓶（100mL）

固体试剂：粗食盐，食用加碘盐（市售），无碘精盐（市售），KIO₃（AR），系列标准碘盐（注1），KCNS（AR）。

酸碱：H₃PO₄（85%），HAc（2mol·L⁻¹），H₂C₂O₄（2mol·L⁻¹）。

盐：BaCl₂（饱和），(NH₄)₂C₂O₄（饱和），NH₃·H₂O-NH₄Cl缓冲溶液。

其它：无水乙醇，铬黑T指示剂，标准碘溶液（200mg/L）（注2），检测试剂（注3），淀粉（1%）。

四、实验内容

1. 粗盐重结晶制精盐

称取15g粗盐，放入150mL烧杯中，加入50mL自来水，一边加热一边搅拌，待粗食盐全部溶解后，趁热快速抽滤。把所得滤液倒入100mL烧杯中，继续一边加热一边搅拌，使溶液浓缩到（20—25mL），停止加热（切不可将溶液蒸干），冷却，抽滤，重结晶母液留待后用（步骤3），所得精盐产品转移到干净的蒸发皿中，小心加热烘干，冷却后称其质量，并计算精盐产率。

2. 食盐加碘

取一干净坩锅烘干，称取5克自制精盐放入坩锅，并逐滴加入1mL含碘量200mg/L标准KIO₃溶液，搅拌均匀，在干燥箱内100℃恒温烘干1小时；或加入3mL酒精搅匀后，将坩锅放在白磁板上，点燃酒精，燃尽后，冷却，即得加碘盐。试计算此自制碘盐的碘浓度。

3. 重结晶质量检验

取约0.5克自制精盐加约10mL蒸馏水，配成精盐检验液。对重结晶母液和自制精盐检验液进行以下几项定性检验

3.1 Ca²⁺离子检验：各取重结晶母液和自制精盐检验液约1mL，分别加入5滴饱和(NH₄)₂C₂O₄

溶液，过一会儿，对比观察现象。

3.2 Mg^{2+} 离子检验：各取重结晶母液和自制精盐检验液 1mL，分别加入 1 滴 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NH_4Cl 缓冲溶液和 1—2 滴铬黑T指示剂，对比观察溶液颜色。若有 Mg^{2+} 离子存在显红色，否则，为蓝色。

3.3 自行设计 SO_4^{2-} 离子检验

4. 半定量分析法测定碘盐的含碘浓度

4.1 标准含碘色板的制备：从 KIO_3 浓度（按碘量计）分别为 10, 20, 30, 40, 50mg/kg的碘盐中各取 1 克，分别放入多孔点滴磁板的孔中，压实后，各加入 2 滴检测试剂，制成标准色板。

4.2 测定碘盐的含碘浓度：分别从自制精盐，自制碘盐和市售碘盐中各取 1 克，分别放入多孔点滴磁板的孔中，压实后，各加入 2 滴检测试剂，显色后约 30 秒，用目视比色法确定这三种盐的含碘浓度。

5. 影响碘盐稳定性的因素

5.1 取三支干燥试管，各加入 1 克碘盐，在第一支试管中加入 1 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc溶液；在第二支试管中加入 1 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc溶液和 1 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液，第三支试管中加入 1 滴蒸馏水。三支试管都用酒精灯加热至干，取出样品，按实验步骤 4.2 方法测定碘盐的含碘量。根据实验结果说明影响碘盐稳定性的因素。

五. 预习内容

1. 重结晶的目的、原理和一般方法。

六、思考题

1. 碘剂为什么不直接加入浓缩液中，而是加入精盐结晶中？
2. 炒菜时，应先放、中间放、还是最后放入碘盐？为什么？

注

1. 系列标准碘盐：取 5 个 100mL 烧杯，各放入在 500°C 烘干 2 小时的无碘精盐 10 克，分别加入标准碘溶液（含碘量 200mg/L）0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5mL，搅匀后，放入干燥箱内 100°C 烘干 2 小时。则该系列标准碘盐含碘量分别为 10, 20, 30, 40, 50mg/kg。

2. 标准碘溶液（含碘量 200mg/L）：称取 KIO_3 （AR）0.0338 克，配成 100mL 标准溶液。

3. 检测试剂：1%淀粉指示剂 400mL，85% H_3PO_4 4mL，KCNS7g，混合，溶解。

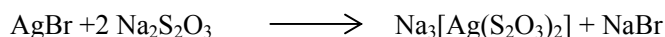
实验七十 从含银废液中回收银制备硝酸银

一、实验目的

1. 了解从废定影液中回收金属银的原理
2. 学习从废定影液中提取金属银并制取硝酸银的方法

二、实验原理

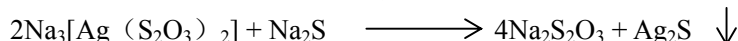
处理各种黑白或彩色胶卷所用的定影液的组成可以不尽相同，但其主要成分均为硫代硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （俗称大苏打、海波），除此以外，通常还含有少量亚硫酸钠 Na_2SO_3 、硫酸铝钾和醋酸等。过量的硫代硫酸钠能使未感光的溴化银 AgBr （感光材料的主要组分）溶解，生成可溶性的配合物 $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ，即废定影液。含银废液主要来源于废定影液。其反应如下：



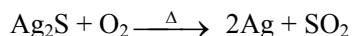
从废定影液中回收金属银不仅可获得银，降低生产费用，而且还可消除排放废液时银离子（ Ag^+ ）对环境的污染。目前，从废定影液中回收金属银的一般方法有硫化物沉淀法，金

属置换法和电解法等。

本实验采用传统的硫化物沉淀法从废定影液中回收银，它有操作方便、回收较完全的特点。往废定影液中加入适量的硫化钠溶液，可使银离子以硫化物沉淀的形式析出。



适当控制 Na_2S 的用量，还可将过滤后的滤液作为定影液回收利用（若 Na_2S 过量，将使再生的定影液在定影时生成黑色的 Ag_2S 沉淀）。然后在助溶剂碳酸钠和硼酸钠存在的条件下，将 Ag_2S 沉淀高温灼烧可制得金属银，反应式如下：



最后将制得的金属银溶解在 1: 1 HNO_3 溶液中，蒸发，干燥，即可得 AgNO_3 晶体。

三、仪器及试剂

烧杯，蒸发皿，酒精灯，研钵，高温炉，磁坩锅，电子台秤，，离心管，离心机。

固体试剂： Na_2CO_3 (C.P)， $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (C.P)。

酸碱： HCl ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， HNO_3 (1: 1)， NaOH ($6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

盐： Na_2S ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

其它：废定影液，pH试纸， $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 试纸，滤纸。

四、实验内容

1. 金属银的提取

取 100mL 废定影液置于 200mL 烧杯中，加热至 30°C 左右，用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节溶液的 pH 值约等于 8，并在不断搅拌下，加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 至 Ag_2S 沉淀生成。然后取少量混有沉淀的溶液经离心分离后，用 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 试纸检验上层清液，当试纸变黑，即可停止加入 Na_2S 。将所有溶液抽滤，用蒸馏水洗涤沉淀至无 S^{2-} 为止。将沉淀连同滤纸放入蒸发皿中，用小火仔细将沉淀烘干。冷却，称量。

按 $\text{Ag}_2\text{S} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 3 : 2 : 1$ 比例，称取 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 并与 Ag_2S 沉淀混合均匀，研细后置磁坩锅中，在高温炉中灼烧 1 小时。趁热仔细倾出坩锅内上层溶渣，下层即为金属银。

2. AgNO_3 的制备

将提取的银粒在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 中煮沸，除去粘附在金属银表面的盐类。然后取出银粒，用蒸馏水洗净，干燥。最后将纯净的银溶解在 1: 1 HNO_3 中，在蒸发皿中缓缓蒸发、浓缩，冷却后过滤、干燥，称量。

五、预习内容

1. 查阅资料，了解从废定影液中回收金属银的其它方法的原理。

六、思考题

1. 制取 AgNO_3 是否可从 Ag_2S 沉淀直接制取？为什么？
- 2.

实验七十一 从废电池中回收锌皮制备硫酸锌

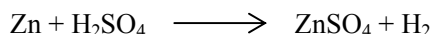
一、实验目的

1. 了解由废锌皮制备硫酸锌的方法
2. 了解控制 pH 值进行沉淀分离除杂质的方法
3. 熟悉无机制备中的一些基本操作

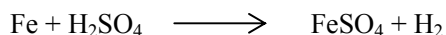
二、实验原理

电池中的锌皮既是电池的负极，又是电池的壳体。当电池报废后，锌皮一般仍大部分留存，将其回收利用，既能节约资源，又能减少对环境的污染。

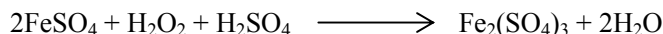
锌是两性金属，能溶于酸或碱，在常温下，锌片和碱的反应极慢，而锌与酸的反应则快得多。因此，本实验采用稀硫酸溶解回收的锌皮以制取硫酸锌。



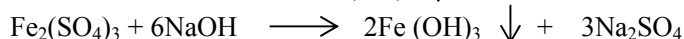
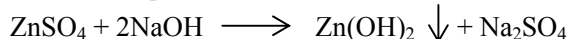
此时，锌皮中含有的少量杂质铁也同时溶解，生成硫酸亚铁：



因此，在所得的硫酸锌溶液中，需先用过氧化氢将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ：



然后用氢氧化钠调节溶液的 $\text{pH}=8$ ，使 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 生成氢氧化物沉淀：



再加入稀硫酸，控制溶液 $\text{pH}=4$ ，此时氢氧化锌溶解而氢氧化铁不溶，可过滤除去氢氧化铁，最后将滤液酸化、蒸发浓缩、结晶，即得 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

三、仪器与试剂

蒸发皿，布氏漏斗，玻璃漏斗，酒精灯，剪刀，电子台秤，滤纸， pH 试纸。

固体试剂： ZnSO_4 (C.P.)。

酸碱： HCl ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， H_2SO_4 ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， HNO_3 ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， NaOH ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

盐： KSCN ($0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， AgNO_3 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， BaCl_2 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

其它： H_2O_2 (3%)。

四、实验内容

1. 锌皮的回收及处理

拆下废电池内的锌皮，锌皮表面可能粘有氯化锌、氯化铵、二氧化锰等杂质，应先用水刷洗除去。锌皮上还可能粘有石蜡、沥青等有机物，用水难以洗净，但它们不溶于酸，可在锌皮溶于酸后过滤除去。将锌皮剪成细条状，备用。

2. 锌皮的溶解

称取处理好的锌皮5克，加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ （比理论量多25%），加热，待反应较快时，停止加热。不断搅拌，使锌皮溶解完全，过滤，滤液盛在烧杯中。

3. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的生成

往滤液中加入3% H_2O_2 溶液10滴，不断搅拌，然后将滤液加热煮沸，并在不断搅拌下滴加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液，逐渐有大量白色 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀生成。加水约100mL，充分搅匀，在不断搅拌下，用 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 调节溶液的 $\text{pH}=8$ 为止，抽滤。用蒸馏水洗涤沉淀，直至滤液中不含 Cl^- 为止（如何检验？）

4. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的溶解及除铁

将沉淀转移至烧杯中，另取 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 滴加到沉淀中，不断搅拌，当有溶液出现时，小火加热，并继续滴加硫酸，控制溶液的 $\text{pH}=4$ （注意：后期加酸要缓慢，当溶液的 $\text{pH}=4$ 时，即使还有少量白色沉淀未溶，也无需加酸。加热，搅拌， $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀自会溶解）。将溶液加热至沸，促使 Fe^{3+} 水解完全，生成 $\text{FeO}(\text{OH})$ 沉淀，趁热过滤，弃去沉淀。

5. 蒸发、结晶

在除铁后的滤液中，滴加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ，使溶液 $\text{pH}=2$ ，将其转入蒸发皿中，在水浴上蒸发、浓缩至液面上出现晶膜。自然冷却后，抽滤，将晶体放在两层滤纸间吸干，称量并计算产率。

6. 产品检验（自行设计）

要求：产品质量检验的实验现象与实验室提供的试剂（三级品）“标准”进行对比：根据比较结果，评定产品中 Cl^- 、 Fe^{3+} 的含量是否达到三级品试剂标准。

提示： Cl^- 的检验：在稀 HNO_3 存在下，加 AgNO_3 的方法。

Fe^{3+} 的检验：在稀 HCl 存在下，加 KSCN 的方法。

五、预习内容

1. 计算溶解锌需要 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ （比理论量多 25%）多少毫升？
2. 设计出产品检验的步骤。

六、思考题

1. 沉淀 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 时，为什么要控制 $\text{pH}=8$ ？计算说明。

实验七十二 无机颜料的制备

一、实验目的

1. 了解用亚铁盐制备氧化铁黄的原理和方法
2. 掌握无机化学制备的一些基本方法

二、实验原理

氧化铁黄又称羟基铁（简称铁黄），化学分子式为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{FeO}(\text{OH})$ ，呈黄色粉末状。是化学性质比较稳定的碱性氧化物。不溶于碱，而微溶于酸，在热浓盐酸中可完全溶解。热稳定性较差，加热至 $150-200^\circ\text{C}$ 时开始脱水，当温度升至 $270-300^\circ\text{C}$ 迅速脱水变为铁红（ Fe_2O_3 ）。

铁黄无毒，具有良好的颜料性能，在涂料中使用遮盖力强，故应用广泛。常用于墙面粉饰、马赛克地面、水泥制品、油墨、橡胶以及造纸等的着色剂。此外，铁黄还可作为生产铁红、铁黑、铁棕以及铁绿的原料；医药上做药片的糖衣着色以及在化妆品、绘图中应用。

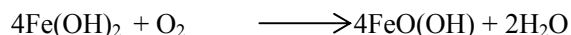
本实验制取铁黄采用湿法亚铁盐氧化法。除空气参加氧化外，用氯酸钾作为主要的氧化剂。制备过程分为两步：

1. 晶种的形成

铁黄是晶体结构。要得到它的结晶，必须先形成晶核，晶核长大成为晶种。晶种生成过程的条件决定着铁黄的颜色和质量，所以制备晶种是关键的一步。形成铁黄晶种的过程大致分成两步：

(1) 生成氢氧化亚铁胶体：在一定温度下，向硫酸亚铁铵溶液中加入碱液，立即有胶状氢氧化亚铁生成，由于氢氧化亚铁溶解度非常小，晶核生成的速度相当迅速。为使晶种粒子细小而均匀，反应要在充分搅拌下进行，溶液中要留有硫酸亚铁晶体。

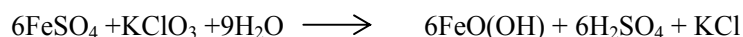
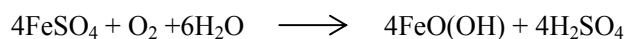
(2) $\text{FeO}(\text{OH})$ 晶核的形成：要生成铁黄晶种，需将氢氧化亚铁进一步氧化，反应如下：



由于铁(II)氧化成铁(III)是一个复杂的过程，反应温度和 pH 值必须严格控制在规定范围内。此步温度控制在 $20-25^\circ\text{C}$ ，调节溶液 pH 值保持 $4-4.5$ 。如果溶液的 pH 值接近中性或略偏碱性，可得到由棕黄到棕黑，甚至黑色的一系列过渡色。 $\text{pH} > 9$ 则形成红棕色的铁红晶种。若 $\text{pH} > 10$ 则又产生一系列过渡色相的铁氧化物，失去作为晶种的作用。

2. 铁黄的制备（氧化阶段）

氧化阶段的氧化剂主要为 KClO_3 。另外，空气中的氧也参加氧化反应。氧化时必须升温，温度保持在 $80-85^\circ\text{C}$ ，控制溶液的 pH 值为 $4-4.5$ ，氧化过程的化学反应如下：



氧化过程中，沉淀的颜色由灰绿—墨绿—红棕—淡黄（或赭黄色）。

三、仪器与试剂

烧杯，电炉，恒温水浴槽，蒸发皿，布氏漏斗，抽滤瓶

固体试剂： $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C.P.)， KClO_3 (C.P.)。

酸碱: NaOH ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。
盐: BaCl₂ ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。
其它: pH 试纸。

四、实验内容

称取 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体 10.0 克, 加水 13mL, 恒温水浴中加热到 20—25℃ 搅拌溶解 (有部分晶体不溶)。检验此时 pH 值。慢慢滴加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$, 边加边搅拌至溶液 pH 值为 4—4.5, 停止加碱。观察过程中沉淀颜色的变化。

另取 0.3 克 KClO_3 倒入上述溶液中, 搅拌后检验溶液的 pH 值。将水浴温度升到 80—85℃ 进行氧化反应。不断滴加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$, 至溶液的 pH 值为 4—4.5 时停止加碱。

因可溶盐难以洗净, 故对最后生成的淡黄色颜料要用 60℃ 左右的水洗涤, 至溶液中基本无 SO_4^{2-} 为止。抽滤得黄色颜料, 将其转入蒸发皿中, 在水浴加热下进行烘干, 干后称重并计算产率。

五、预习内容

1. 简练且准确地归纳出由亚铁制备铁黄的原理剂反应的条件

六、思考题

1. 为何制得铁黄后要用水浴加热干燥?